

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Publication of Patent Application (A)

(11) Patent application Laid-Open Number

Japanese Patent Laid-Open No. 2003-257950 (P2003-257950A)

5 (43) Laid-Open Date: H15, September 12. (2003. 9. 12)

---

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	Identification Mark	FI	Theme code (Reference)	
H01L 21/3065		H01L 21/28	E	4M104
21/28		21/302	104 C	5F004
10 21/3213		21/88	D	5F033

Request for Examination (filed)

Number of Claims: 14 OL (16 pages in total)

---

(21) Application Number

15 Japanese Patent Application No. 2002-61328 (P2002-61328)

(22) Filing Date: H14, March 7. (2002. 3. 7)

---

(71) Applicant: 501387839

Hitachi High-Technologies Corporation

20 1-24-14, Nishi-shinbashi, Minato-ku, Tokyo

(72) Inventor: Nobuyuki Mise

c/o Hitachi Ltd. Mechanical Engineering Research Laboratory

502, Kandatsu-machi, Tsuchiura-shi, Ibaraki

(72) Inventor: Ken Yoshioka

25 c/o Hitachi High-Technologies Corporation, Design and Manufacturing Business  
Group, Kasado division

794, Higashi-Toyoi, Kudamatsu-shi, Yamaguchi

(74) Agent 110000062

Dai-ichi International Patent Office

30 Continued to the last page.

---

(54) [Title of the Invention]

Etching method of hard-etched material and semiconductor manufacturing method and apparatus using the same

5 (57) [Abstract]

[Problem]

It is aimed that a deposition material generated in etching of an etching material is prevented from attaching to a mask, and thus an etching shape is improved.

[Means to solve the Problem]

10 When a film is etched with plasma by using the film of a hard-etched material formed on a substrate and a mask formed thereon, the mask with a side wall having an angle of less than 90 degrees to the substrate surface is used for etching, and thus a taper angle of the film to the substrate surface after etching is made equal to or more than a taper angle of the mask.

15 [Scope of Claims]

[Claim 1]

An etching method, by which a film is etched with plasma by using the film of a hard-etched material formed on a substrate and a mask formed thereon, characterized by comprising the step of etching by using the mask with a side wall having an angle of less than 90 degrees to the substrate surface.

20

[Claim 2]

The etching method as described in claim 1, characterized in that the film is formed from any one of Fe, Co, Mn, Ni, Pt, Ru, RuO<sub>2</sub>, Ta, Ir, IrO<sub>2</sub>, Os, Pd, Au, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PZT, BST, SBT, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, GaAs and ITO.

25 [Claim 3]

An etching method, by which a film is etched with plasma by using the film of a hard-etched material formed on a substrate and a mask formed thereon, characterized by comprising the step of etching by using the mask with a side wall having a taper angle ( $\theta$ ) of less than 90 degrees to the substrate surface so that a taper angle ( $\phi$ ) of the film to the substrate surface after etching is made equal to or more than the taper angle

30

(6) of the mask.

[Claim 4]

An etching method, by which a film is etched with plasma by using the film of a hard-etched material formed on a substrate and a mask formed thereon, characterized  
5 by comprising:

a step of forming the mask so that a taper angle of the mask side wall to the substrate surface is less than 90 degrees, and

a step of etching by using the mask.

[Claim 5]

10 The etching method of the hard-etched material as described in claim 4, characterized in that the step of forming the mask includes the step of etching the mask.

[Claim 6]

The etching method of the hard-etched material as described in claim 5 characterized in that the step of etching the mask includes a step of adjusting the taper  
15 angle of the mask by adjusting an etching condition of the mask.

[Claim 7]

The etching method of the hard-etched material as described in claim 6, characterized in that the etching condition is at least one of a composition of a gas introduced into an etching chamber and etching pressure.

20 [Claim 8]

The etching method of the hard-etched material as described in claim 5, characterized in that the step of etching the mask includes a step of adjusting the taper angle of the mask by adjusting at least one of the thickness of the film and an etching time of the mask.

25 [Claim 9]

The etching method of the hard-etched material as described in claim 5, characterized in that the step of etching the mask includes the step of adjusting the taper angle of the mask by adjusting at least one of a size of a photoresist film formed on the mask and the etching time of the mask.

30 [Claim 10]

The etching method of the hard-etched material as described in claim 5, characterized in that the step of etching the mask includes a step of etching the mask again after cleaning is performed in the middle of the etching of the mask.

[Claim 11]

5        The etching method of the hard-etched material as described in claim 10, characterized in that the step of etching the mask includes a step of adjusting the taper angle of the mask by adjusting at least one of the size of the photoresist film formed on the mask and the etching time of the mask before the cleaning.

[Claim 12]

10        The etching method as described in claim 4, characterized in that the film is formed from any one of Fe, Co, Mn, Ni, Pt, Ru, RuO<sub>2</sub>, Ta, Ir, IrO<sub>2</sub>, Os, Pd, Au, Ti, TiO<sub>x</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, (La, Sr)CoO<sub>3</sub>, Cu(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>, SRO: SrTiO<sub>3</sub>, BTO: BaTiO<sub>3</sub>, SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>, Pb(Zr, Ti)Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>, PbTiNbO<sub>x</sub>, SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, SrBi<sub>2</sub>(Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, BiSiO<sub>x</sub>, Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>,  
15        and InTiO.

[Claim 13]

A semiconductor manufacturing method, by which a semiconductor is manufactured by using at least one layer of a hard-etched material formed on a substrate and a mask formed thereon, characterized by comprising the steps of:

20        etching the hard-etched material by using the mask,  
         cleaning in the middle of the etching, and  
         etching the hard-etched material again by using the mask thereafter.

[Claim 14]

25        A semiconductor device manufactured by the semiconductor manufacturing method as described in claim 13, characterized by comprising:  
         a substrate, and  
         at least one layer of a hard-etched material formed on the substrate,  
         wherein a taper angle of a side wall of the hard-etched material is changed in the middle of the side wall.

30        [Claim 15]

A semiconductor device manufactured by the semiconductor manufacturing method as described in claim 13, characterized by comprising:

a substrate, and

at least two layers of a hard-etched material formed on the substrate,

5 wherein a taper angle of a side wall of one layer of the hard-etched material is different from a taper angle of a side wall of the other layer of the hard-etched material.

[Claim 16]

An etching method, in which a reaction product is attached to a wall of an etching apparatus, characterized by comprising the step of attaching the reaction  
10 product continuously to the wall of the etching apparatus until a treatment of at least one piece of wafer is finished so that an angle of a side wall of a material to be etched formed on a substrate to the substrate surface is set to substantially 90 degrees.

[Claim 17]

The etching method as described in claim 16, characterized by comprising  
15 further the step of removing the reaction product attached to the wall of the etching apparatus regularly.

[Claim 18]

The etching method as described in claim 16, characterized by comprising  
20 further the step of etching by using the mask with a side wall having an angle of less than 90 degrees to the substrate surface.

[Claim 19]

An etching method, in which a semiconductor manufacturing apparatus is used; which is provided with a wafer transport device, a plurality of treatment chambers and a plurality of aftertreatment chambers connected to the wafer transport device, a plurality  
25 of lock chambers and an air transport device adjacent to the lock chambers, and in which the air transport device can be connected to the plurality of lock chambers and a wafer cassette adjacent to the air transport device; the method characterized by comprising the steps of:

performing aftertreatment in any one of the plurality of aftertreatment  
30 chambers after etching is performed on a material to be treated in any one of the

plurality of treatment chambers, and

performing further aftertreatment in any one of the plurality of aftertreatment chambers after etching is performed in any one of the plurality of treatment chambers.

[Claim 20]

5           An etching method, in which a semiconductor manufacturing apparatus is used; which is provided with a wafer transport device, a plurality of treatment chambers connected to the wafer transport device, a plurality of lock chambers and an air transport device adjacent to the lock chambers, and in which the air transport device can be connected to the plurality of lock chambers, an aftertreatment chamber adjacent to  
10 the air transport device and a wafer cassette; the method characterized by comprising the steps of:

performing aftertreatment in the aftertreatment chamber after etching is performed on a material to be treated in any one of the plurality of treatment chambers, and

15           performing further aftertreatment in the aftertreatment chamber after etching is performed in any one of the plurality of treatment chambers.

[Claim 21]

          An etching method, by which a film is etched with plasma by using the film formed from any one of Pt, Ru, Ir, PZT, SBT, Co, Mn and Fe on a substrate and a mask  
20 formed thereon, characterized by comprising the step of etching by using a hard mask with a side wall having an angle of less than 80 degrees to the substrate surface.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention belongs to]

25           The present invention relates to an etching method of a hard-etched material such as Pt, Ru, Ir, PZT, or HfO<sub>2</sub>, and a semiconductor integrated circuit device including the hard-etched material and a manufacturing method thereof, and especially relates to an effective technique for etching a side wall of the hard-etched material into a nearly perpendicular shape.

30           [0002]

[Prior Art]

Conventionally, an etching method using a photoresist having a taper shape or a round head is known as a means for treating a semiconductor element surface.

[0003]

5           An etching method using a taper shaped mask is disclosed in the USP 5,818,107 (JP-A-10-214826) and JP-A-10-223855. Further, an etching method using a round photoresist is disclosed in the USP 6,057,081 (JP-A-10-98162).

[0004]

10           However, etching of a nonvolatile material, which is hard to be etched (hereinafter simply referred to as a hard-etched material), is performed at a high temperature, 300°C or more, and thus there is a case where a photoresist cannot be employed.

[0005]

[Problem to be solved by the Invention]

15           Now, with miniaturization of a semiconductor element and speedup of its operation, it is examined to use a material such as alumina, zirconium oxide, hafnium oxide, ruthenium, platinum, tantalum oxide, BST, SBT or PZT for a gate insulating film and a gate electrode of an MOS (metal-oxide-semiconductor) transistor, or for a capacitor and a capacitor electrode of a memory portion. In addition, iron, nickel,  
20 cobalt, manganese or an alloy of these metals is used for a memory using magnetism (MRAM; magnetic random access memory) or the like.

[0006]

Note that materials described below are given as hard-etched materials, for example,

25   Magnetic material: (application: a magnetic disk, MRAM or the like)

Fe, Co, Mn, Ni and the like

Noble metal or the like: (application: various electrodes or the like)

Pt, Ru, RuO<sub>2</sub>, Ta, Ir, IrO<sub>2</sub>, Os, Pd, Au, Ti, TiO<sub>x</sub>, SrRuO<sub>3</sub>,

(La, Sr)CoO<sub>3</sub>, Cu and the like

30   High dielectric: (application: capacitor of DRAM (for accumulating charges) or the

like)

BST: (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>, SRO: SrTiO<sub>3</sub>, BTO: BaTiO<sub>3</sub>, SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,  
ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and the like

Ferroelectric substance: (application: capacitor of FeRAM or the like)

- 5                   PZT: Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>, PZTN: Pb(Zr, Ti) Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, PLZT: (Pb, La)  
(Zr, Ti)O<sub>3</sub>,  
PTN: PbTiNbO<sub>x</sub>, SBT: SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, SBTN: SrBi<sub>2</sub> (Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>,  
BTO: Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, BiSiO<sub>x</sub>, BLOT: Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and the like

Compound semiconductor: GaAs and the like

- 10   ITO and the others: InTiO and the like

[0007]

These hard-etched materials are hard to be etched compared with aluminum, silicon, silicon oxide or the like, and it is particularly difficult to process a side wall of the hard-etched material into a perpendicular shape to a substrate, which is a problem.

- 15   [0008]

There are no suggestions about processing the side wall of the hard-etched material into the perpendicular shape to the substrate in either known reference mentioned above.

[0009]

- 20                   Subsequently, a reason why it is hard to obtain a perpendicular etching shape in a material to be etched is described as follows, when a chemically stable material such as iron, cobalt, manganese, nickel, platinum, ruthenium, tantalum, alumina, hafnium oxide, zirconium oxide, or gallium arsenide is etched with plasma.

[0010]

- 25                   In a material that is hard to be etched like the hard-etched materials described above, a reaction product is generated by etching. The reaction product has a property to attach easily to a wall of a material to be etched when reaching it, after the reaction product has jumped out of a sample surface into gas phase. Therefore, if the reaction product is attached at only the position at which etching proceeds in the material to be  
30 etched, just the etching rate falls substantially, but the reaction product is practically



attached at any position of the material to be etched. Namely, the reaction product is also attached to a side wall on which etching proceeds scarcely in the material to be etched, and as a result, etching on a bottom surface on which etching proceeds and deposition of a deposition material on the side wall are conducted simultaneously.

5 Thus, a perpendicular shape to a substrate cannot be obtained in the side wall of the material to be etched. That is a reason why the perpendicular etching shape to the substrate surface in the side wall of the material to be etched is not obtained in etching of the hard-etched material.

[0011]

10 The reason why the perpendicular etching shape to the substrate in the side wall of the material to be etched is not obtained, is described more in detail referring to FIGS. 1A to 2G.

[0012]

FIGS. 1A and 2A show an initial state of etching, and an arrow indicating right  
15 direction shows a deposition direction of a deposition material, and an arrow indicating downward shows an etching direction. Here, an angle of a side wall of a mask 10 to a substrate upper surface (taper angle)  $\theta$  is set to 90 degrees. When a very few unit time  $\Delta t$  is passed from the initial state, a bottom surface (an upper surface 21 of a material to be etched 20 exposed to plasma) is etched by  $\Delta e$ , and a deposition material 25 is  
20 deposited by  $\Delta d$  on side walls of the mask 10 and the material to be etched 20 (FIGS 1B and 2B). Because an upper surface part 30 of the deposition material is also etched practically, an angle of the part to a substrate surface (taper angle)  $\phi$  depends on a deposition amount (deposition rate)  $\Delta d$  of the deposition material per unit time and an etching amount (etching rate)  $\Delta e$  per unit time.

25 [0013]

In addition, in a portion 32 right under a mask side wall, etching to a bottom surface part 33 of a lower part of the deposition material on the mask side wall (upper surface 21 of the material to be etched 20 exposed to plasma) is stopped at the moment when deposition of the deposition material 25 to the mask side wall begins. However,  
30 at the moment when an exposed portion of the material to be etched 20 is etched and a

new side wall of the material to be etched 20 is exposed in the lower part of the side wall of the deposition material 25 on the mask sidewall, the deposition material is deposited on the exposed surface. Thus, etching proceeds diagonally and downwardly (FIGS. 1C and 2C).

5 [0014]

Subsequently, when a unit time  $\Delta t$  is further passed from the states of FIGS. 1C and 2C, deposition of the deposition material 25 proceeds further on the side wall of the deposition material 25, and etching also proceeds in the exposed portion of the material to be etched 20 in the lower part of the side wall of the deposition material 25 (FIGS 1D, 10 1E, and 2D to 2F). In this way, etching proceeds in a sequence diagonally and downwardly, and an etching shape shown in FIGS. 1F and 2G can be obtained. Thus, a taper angle  $\phi$  ( $\phi < 90$  degrees) is formed between the side wall of the material to be etched and the substrate surface.

[0015]

15 It is the object of the present invention to provide an etching method of a hard-etched material that can solve the problem of the conventional technique, and to provide a semiconductor manufacturing method and an apparatus using the same.

[0016]

Another object of the present invention is to provide a sample surface treatment 20 method and an apparatus, which enables a stable treatment to a plurality of wafers, or by which an taper angle of a material to be etched can be almost perpendicular, in order to meet a requirement of miniaturization of a semiconductor element or the like.

[0017]

[Means to solve the Problem]

25 A feature of the present invention is a surface treatment of a sample etched by using a taper shaped mask, when a film formed on a substrate is etched with plasma.

[0018]

Namely, according to one aspect of the present invention, an etching method of a film with plasma by using the film of a hard-etched material formed on a substrate and 30 a mask formed thereon includes an etching step by using the mask with a side wall

having an angle of less than 90 degrees to the substrate surface.

[0019]

Thus, according to the present invention, an etching shape with a nearly perpendicular side wall can be obtained by using a taper shaped mask or the like in etching of a material in which a process shape with a perpendicular side wall is difficult to obtain. Therefore, it is possible to manufacture a highly functional semiconductor device or a highly integrated semiconductor device.

[0020]

[Embodiment of the Invention]

Hereinafter, embodiment of the present invention is described in detail referring to accompanying drawings.

[0021]

FIG. 3 is a diagram showing a whole structure example of a plasma etching apparatus to which the present invention is applied. Plasma 105 is generated in a vacuum container 104 by supplying high-frequency current from a high-frequency power supply 101 to a coil 103 through an automatic matching unit 102. The vacuum container 104 includes a discharge portion 104a formed from an insulating material and a treatment portion 104b, which is grounded. An etching gas such as chlorine is introduced into the vacuum container 104 through a gas introduction portion 106, and the gas is evacuated by an evacuation device 107.

[0022]

A sample 108 is put on a sample holder 109. A bias power supply 110 which is a second high-frequency power supply is connected to the sample holder 109 through a highpass filter 111 in order to raise the energy of an ion which is incident into the sample 108. An insulating film 112 such as ceramic is provided on a surface of the sample holder 109. In addition, a direct current power supply 113 is connected to the sample holder 109 through a lowpass filter 114 to keep the sample 108 on the sample holder 109 by electrostatic force.

[0023]

Further, a heater 115 and a refrigerant flow path 116 are provided on the

sample holder 109 to control a treatment by adjusting a temperature of the sample 108.

[0024]

Typical conditions for etching a chemically stable material such as iron, cobalt, manganese, nickel, platinum, ruthenium, tantalum, alumina, hafnium oxide, zirconia oxide or gallium arsenide by using the apparatus, are as follows. Pressure of the apparatus is 0.5 Pa, and the gas to be introduced is mainly chlorine. Although the temperature of the sample 108 is different depending on a material to be etched which is an object, it is 200 °C or more to 500 °C or less. It depends also on a expected etching rate or a semiconductor device to be manufactured, but the temperature of the sample 108 is maintained higher compared with the typical temperature of 0 °C to 100 °C when a silicon film, an aluminum film or a silicon oxide film is etched. Thus, there are many cases when photoresist cannot be used effectively as a mask material in etching, and a hard mask of a silicon oxide or a metal is used.

[0025]

To solve the above problem in etching of the hard-etched material, namely, to perform etching treatment so that a taper angle  $\phi$  of a material to be etched can be nearly perpendicular angle to a substrate surface, it is important to suppress the amount of a deposition material attached to a mask side wall.

[0026]

As a method to suppress the deposition of the deposition material, there is a method of lowering pressure in a reaction container or increasing a flow rate of a gas introduced into a reaction container. However, the pressure and the gas flow rate are often limited in an appropriate range to obtain a desirable etching property. Additionally, limit of the pressure and the flow rate depends on an evacuation ability. Thus, it is difficult to suppress the deposition of the deposition material by the pressure, the flow rate or the like.

[0027]

Subsequently, a reason is described referring to FIGS. 4A to 5D, why a process shape, in which a taper angle of a material to be etched (an angle of a side wall of the material to be etched to a substrate surface)  $\phi$  is nearly perpendicular, is obtained by

using a mask (namely, a taper shaped mask) having a taper angle (an angle of a side wall of a mask 10 to a substrate upper surface)  $\theta$  of less than 90 degrees. Note that FIG. 5A shows a case where the taper angle  $\theta$  of the mask is 90 degrees, and a deposition material 25 is deposited in parallel to a side wall of the mask 10 as described in FIGS. 1A to 2G. FIG. 4A shows a state before etching when the taper angle  $\theta$  of the mask is set to 90 degrees.

[0028]

First, when a process condition is determined, an etching rate of a sample bottom surface (a surface 21 of a material to be etched exposed to plasma) is also determined. When etching is performed using chlorine as the main etching gas, chloride (a reaction product) of the material to be etched of the sample jumps out of a substrate (material [sic.]) into an etching apparatus (a reaction container). The reaction product, which has jumped out into the etching apparatus, is incident to the substrate again, and some of the reaction product, which is incident to the substrate, is deposited on the substrate surface (a mask side wall and a side wall of the material to be etched) as a deposition material (FIG. 4B). In many cases, this deposition material can be approximated as being isotropic. A deposition rate (hereinafter simply referred to as depo-rate) of the deposition material is supposed to be  $r_d$ . On the contrary, because etching mainly depends on a function of an ion, an etching rate at an etching position is influenced considerably by an ion incidence direction at that position. If the etching rate is determined simply by flux of an ion and the etching rate of the sample bottom surface to which ion is incident perpendicularly is supposed to be  $r_e$ , the etching rate is  $r_e \times \sin \alpha$ , when an ion incidence angle is  $\alpha$ . Here,  $r_e$  is a real etching rate in which no deposition material is deposited.

[0029]

Namely, when the mask side wall is perpendicular to the substrate surface, a depo-rate of the deposition material to the mask side wall is  $r_d$  and the etching rate of the sample bottom surface 21 by appearance is  $r_e - r_d$  (referring to FIG. 4D). A taper angle  $\phi$  of the material to be etched is  $\tan \phi = (r_e - r_d) / r_d$ , at this time.

[0030]

On the other hand, as shown in FIGS. 4B and 5B, when the mask side wall is slightly inclined to the substrate surface from a perpendicular direction (a taper angle  $\theta$  of the mask is less than 90 degrees), the depo-rate to the mask side wall is  $r_d$  because it is isotropic, and the etching rate of the mask side wall is  $r_e \times \cos \theta$ . Thus,  $r_d - r_e \times \cos \theta$  is a depo-rate to the side wall when a taper angle of the mask is  $\theta$ . Therefore, a taper angle  $\phi$  of the material to be etched is  $\tan \phi = (r_d - r_e) / ((r_d - r_e \times \cos \theta) \times \sin \theta)$  as shown in FIG. 4D.

[0031]

Under such a condition in which deposition of the deposition material on the mask side wall proceeds, the taper angle  $\phi$  of the material to be etched after etching gets larger, as the taper angle  $\theta$  of the mask gets smaller. Note that FIG. 4C shows a state in which the deposition material is removed after the etching treatment as shown in FIG. 4B.

[0032]

If the taper angle  $\theta$  of the mask is smaller than 90 degrees, and when the taper angle  $\theta$  is made further smaller than that in FIG. 5B, the taper angle  $\theta$  and the taper angle  $\phi$  of the material to be etched correspond to each other ( $\theta = \phi$ ), as shown in FIG. 5C. This state is a condition under which attachment of the deposition material to the mask does not proceed. Namely, the deposition material is etched and removed at the moment when the deposition material is attached to the mask, consequently the deposition material is not attached to the mask. When a taper angle of the mask is  $\theta_0$  and a taper angle of the material to be etched is  $\phi_m$ , the taper angle of the material to be etched does not become larger than  $\phi_m$ , even if the taper angle  $\theta$  of the mask is made smaller (namely,  $\theta < \theta_0$ ), as shown in FIG. 5D. That is to say, as shown in FIG. 5D, it is resulted in  $\theta < \phi_m$  in case of  $\theta < \theta_0$ , and thus the taper angle  $\theta_0$  of the mask is a limited value, which maximizes the taper angle  $\phi$  ( $\phi_m$ ) of the material to be etched. Note that the mask or a base (the material to be etched) is exposed in the state of FIG. 5D.

[0033]

FIG. 6 shows such a relationship between the taper angle  $\theta$  of the mask and the

taper angle  $\phi$  of the material to be etched. Here,  $rd/re$  is primarily determined by materials of the mask and the material to be etched, and an etching condition (pressure in a reaction container, flow rate of a gas introduced into the reaction container and the like). Generally, as the pressure in the reaction container is higher,  $rd/re$  becomes smaller, or as the flow rate of the gas introduced into the reaction container is increased,  $rd/re$  becomes smaller.

[0034]

For example, as shown in FIG. 6, the taper angle  $\phi$  of the material to be etched is increased almost in proportion to the taper angle  $\theta$  of the mask, when the taper angle  $\theta$  of the mask is reduced from 90 degrees in case of  $rd/re = 0.5$ . When the taper angle  $\theta$  of the mask is reduced to about 72 degrees, the taper angle  $\phi$  of the material to be etched is also increased to about 72 degrees ( $\theta = \phi$ ), which is a state of FIG. 5C. Namely,  $\theta = \theta_0 = \phi = \phi_m$ . Therefore, even if the taper angle  $\theta$  of the mask is more reduced from this state ( $\theta < \theta_0$ ), the taper angle of the material to be etched is maintained at  $\phi_m$ .

[0035]

Thus, a line L indicates a limited value  $\theta_0$  of the taper angle of the mask in FIG. 6. Then, a region A is a region of  $\theta > \theta_0$  where the deposition material is attached to the mask and the taper angle  $\phi$  of the material to be etched depends on the taper angle  $\theta$  of the mask. On the other hand, a region B is a region of  $\theta \leq \theta_0$  where the deposition material is not attached to the mask and the taper angle  $\phi$  of the material to be etched is a constant value  $\phi_m$  independently of the taper angle  $\theta$  of the mask. Therefore, for example, when the taper angle  $\phi$  of the material to be etched is expected to be 70 degrees in case of  $rd/re = 0.4$ , the taper angle  $\theta$  of the mask may be set to about 82 degrees.

[0036]

Next, a method of forming a mask with a side wall having a taper angle of less than 90 degrees is described.

[0037]

Here, a case in which Pt is etched by using a hard mask of silicon oxide is

described as one example.

[0038]

(a) First, a method of controlling a taper angle of a side wall of a silicon oxide film as a mask by a component of an etching gas or etching pressure is described referring to FIGS 8A to 8E. A hard mask material 51 such as a silicon oxide film or a metal film is formed on a Pt 50, and a photoresist 52 is patterned into a predetermined pattern thereon (FIG. 8A). Subsequently, addition gases such as mainly fluorocarbon gas and oxygen are used to etch silicon oxide into a taper shape (FIG. 8B). Here, the composition of the gas introduced into an etching chamber or the etching pressure is changed so that the silicon oxide can be etched into a taper shape.

[0039]

The etching into a taper shape like this is disclosed in J. Vac. Sci. Technol. A 14, 1832 (1996), for example. The method of controlling a taper angle of a silicon oxide film by a component of an etching gas or etching pressure is described according to the above literature. Specifically, the taper angle of the formed silicon oxide film is changed from 80° to 51° by changing pressure from 40m Torr to 300m Torr, under an etching condition in which a photoresist having a taper angle of 86° is used, flow rate of CF<sub>4</sub> is 20 sccm and bias power is 100 W. In addition, under an etching condition in which pressure is 40 m Torr and total flow rate of CHF<sub>3</sub> and CF<sub>4</sub> is 20 sccm, the taper angle of the silicon oxide film is changed from 66° to 84° by changing a component ratio thereof (CHF<sub>3</sub> in CF<sub>4</sub> (%)) from 0 % to 50 %.

[0040]

Thus, it is understood that the taper angle of the oxide film can be controlled by making use of a fact that an etching rate of the silicon oxide film in a longitudinal direction is decreased as the pressure is increased, while an etching rate in a lateral direction is almost independent of the pressure.

[0041]

When the taper angle of the silicon oxide film is formed to be less than 90 degrees (FIG. 8B), the photoresist 52 is removed (FIG. 8C). Next, the substrate is transported to a predetermined position in an etching apparatus, and etching is



performed (FIG. 8D), thereafter, the mask 51 is removed (FIG. 8E).

[0042]

Another etching method for forming a taper angle of a mask to be less than 90 degrees is disclosed in the U.S. Patent No. 5, 856, 239.

5 [0043]

(b) Subsequently, a method of forming a taper angle of silicon oxide as a mask to be less than 90 degrees by wet etching is described. Such a method is disclosed in Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34 (1995), pp.2132-2136, for example. Namely, a polysilicon film 52 having a predetermined pattern is formed on a silicon oxide film 51 as a mask in  
10 etching of a Pt 50 as shown in FIG. 9A, and it is soaked in a HF aqueous solution under a constant condition. The polysilicon film 52 is not etched by the HF aqueous solution, but the silicon oxide film 51 is etched isotropically in the HF aqueous solution and formed into a taper shape as shown in FIG. 9B. Thereafter, the mask 51 of silicon oxide having a shape as shown in FIG. 9C is finally formed by etching the polysilicon  
15 film using chlorine Cl<sub>2</sub>, fluorine F<sub>2</sub>, hydrogen hexafluoride SF<sub>6</sub> [sic.] or the like. Then, etching is performed by using such a taper shaped mask (FIG. 9D), and the mask 51 is removed after that (FIG. 9E).

[0044]

FIGS. 10A to 13D are diagrams showing several methods of forming masks  
20 made of a silicon oxide film with the same width (size) but a different taper angle.

[0045]

First, a method shown in FIGS. 10A to 10I is to form masks having the same width (size) but a different taper angle by a film thickness of a silicon oxide film 51 as a mask and a wet etching time corresponding to it. For example, silicon oxide films 51  
25 of a different thickness T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> and T<sub>3</sub> are formed, as shown respectively in FIGS. 10A, 10B and 10C. Then, wet etching by HF is performed for a time corresponding to the thickness of the silicon oxide film to obtain masks with different taper angles as shown respectively in FIGS. 10B, 10E and 10H. Therefore, after the polysilicon film 52 is removed, masks with the same width (size) and taper angles  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  and  $\theta_3$  (here,  
30  $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$ ), as shown respectively in FIGS 10C, 10F and 10I, are formed. Namely, as

the silicon oxide film 51 as a mask is thicker in thickness, the taper angle of the mask can be set smaller.

[0046]

A method shown in FIGS. 11A to 11I is to form masks with the same width  
5 (size) but a different taper angle by a width (size) of a polysilicon film as a mask and a wet etching time corresponding to it. For example, forms of W1, W2 and W3 having a different width (size) and a polysilicon film 52 that is a resist [sic] are formed as respectively shown in FIGS. 11A, 11D and 11G. Then, wet etching by HF is performed for a time corresponding to the width (size) of the polysilicon film to obtain  
10 masks having different taper angles as respectively shown in FIGS. 11B, 11E and 11H. Thus, after the polysilicon film 52 is removed, masks with the same width (size) and different taper angles  $\theta_4$ ,  $\theta_5$  and  $\theta_6$  (here,  $\theta_4 > \theta_5 > \theta_6$ ) can be formed as shown respectively in FIGS. 11C, 11F and 11I. Namely, as the width (size) of the polysilicon film 52 is smaller, the taper angle of the mask can be set smaller.

15 [0047]

FIGS. 12A to 13D show a method of controlling a taper angle of a mask by dry etching and wet etching.

[0048]

In a method shown in FIGS. 12A to 12C, the polysilicon film 52 is patterned  
20 into a predetermined width (size) W4 first (FIG. 12A), and a part of the silicon oxide film 51 is shaved off by a certain thickness Th 1 almost perpendicularly by dry etching (FIG. 12B). Thereafter, the silicon oxide film 51 is tapered by wet etching (FIG. 12C).

[0049]

In a method shown in FIGS. 13A to 13D, first, the polysilicon film 52 is  
25 patterned into a predetermined width (size) W5 that is different from the width (size) W4 (FIG. 13A), and then a part of the silicon oxide film 51 is shaved off by a thickness Th 2, which is different from the thickness Th 1, almost perpendicularly by dry etching (FIG. 13B). Thereafter, the silicon oxide film 51 is tapered by wet etching (FIG. 13C).

[0050]

30 Thus, if a thickness of the polysilicon film 52 used in FIGS. 12A and 13A is

supposed to be the same  $T_h$ , the taper angle of the mask can be set smaller, as the width (size) of the polysilicon film 52 is smaller, and the taper angle of the mask can be set smaller, as the thickness of the silicon oxide film 51, which is shaved off, is thinner.

[0051]

5 It is also possible to control the taper angle of the mask by combining the methods described above for forming a taper mask.

[0052]

Here, it is described specifically referring to FIG. 18 a case where a Pt film with a thickness of  $0.5\ \mu\text{m}$  is etched with the etching apparatus in FIG. 3 by using a SiO<sub>2</sub> mask.

10

[0053]

As described above, a gas used in etching is mainly chlorine, and bias voltage is applied to a wafer in order to etch. Further, an etching rate of SiO<sub>2</sub> and that of Pt are almost same and thus a thickness of SiO<sub>2</sub> mask needs to be almost equal to or more than that of Pt. It is set to  $0.5\ \mu\text{m}$  here.

15

[0054]

In an apparatus of FIG. 1,  $r_d/r_e$  is equal to or more than a certain constant value under a condition in which plasma can be maintained stable, and the minimum value is supposed to be 0.4 here. Then, according to FIG. 6, a taper angle of a Pt film is  $57^\circ$  by etching Pt, when a taper angle of the SiO<sub>2</sub> mask is  $90^\circ$ .

20

[0055]

Namely, a width  $y$  of a Pt bottom surface is larger than that of the SiO<sub>2</sub> mask by approximately  $0.3\ \mu\text{m}$  on each side of  $x_1$  and  $x_2$ . It is obtained from  $x_1 = x_2 = 0.5\ \mu\text{m} \div \tan \phi = 0.5\ \mu\text{m} \div \tan 57^\circ$ . Therefore, the width  $y$  of the Pt bottom surface is  $y = 0.5\ \mu\text{m} + x_1 + x_2 = 1.1\ \mu\text{m}$ , when the whole width of the mask is  $0.5\ \mu\text{m}$  and the Pt film is etched by  $0.5\ \mu\text{m}$ .

25

[0056]

However, when the SiO<sub>2</sub> mask obtains a taper angle of  $80^\circ$  by either method described above and is etched under the same condition, a taper angle of the Pt film is  $70^\circ$  after etching, and the width  $y$  of the bottom surface of the Pt film is larger than that

30

of the mask by approximately 0.2  $\mu\text{m}$  on each side. Thus, the whole width  $y$  of the bottom surface of the Pt film is approximately 0.9  $\mu\text{m}$  ( $y = 0.5 \mu\text{m} + 0.2 \mu\text{m} + 0.2 \mu\text{m}$ ).

[0057]

As described, the taper angle of the Pt film after etching gets larger by forming  
5 a smaller taper angle of the mask. In other words, an etching shape can be controlled by the taper angle of the mask.

[0058]

In addition, when the taper angle of the mask is made smaller (for example, 60°), a taper angle in etching becomes larger. However, it becomes a condition under  
10 which a deposition material is not attached to the mask and it results in a problem that the mask is shaved off.

[0059]

Thus, a condition, under which the taper angle gets larger and furthermore the mask bottom surface is maintained in the size before etching, is to form a mask whose  
15 taper angle is  $\theta_0$ .

[0060]

This taper angle  $\theta_0$  of the mask can be expected from an etching result by using a perpendicular mask. Namely, it is supposed that  $\phi$  (for example, 60°) is obtained as a result of etching by using the perpendicular mask. According to FIG. 6,  
20 a value of  $rd/re$  (0.37) under that condition can be estimated here. A formula, which predicts the taper angle in etching described above, is:

[0061]

$\tan \phi = (re - rd) / ((rd - re \times \cos \theta) \times \sin \theta)$ . In this formula, a value that is estimated (in this case, 0.37) may be substituted to  $rd/re$  in order to obtain  $\theta$  (77°) which  
25 fulfills  $\phi = \theta$ .

[0062]

(c) Subsequently, a method in which a silicon oxide mask with a nearly perpendicular (namely, a taper angle is almost 90 degrees) side wall is used but an effect of a taper mask is substantially obtained is described referring to FIGS. 14A to 14F.  
30 First, a certain amount, for example, a half, out of desired etching amount of a Pt 50,

which is a material to be etched, is etched by using a mask of silicon oxide 51 with a nearly perpendicular side wall (FIG. 14B). As described above, a deposition material 55 is attached to the mask side wall of the silicon oxide 51 in this state (FIG. 14B). Next, the deposition material is removed (FIG. 14C). A wet treatment by using pure water, aqueous ammonia, sulfuric acid, hydrochloric acid, alcohol, a mixture thereof or the like is typical as a removal method of the deposition material. A taper angle of a convex part 50a of the Pt 50, which is a material to be etched, is  $\phi 1$  after the removal of the deposition material 55. After the deposition material is removed, the remained amount of the Pt 50 is etched again, and thus etching of the desired amount described above is performed (FIG. 14D). At this time, a deposition film 56 is deposited on side walls of the mask of the silicon oxide 51 and the convex part 50a of the Pt 50, and the deposition film is deposited in the same manner as the first deposition film 55. In a side wall of a convex part 50b of the Pt 50 which is shaved off in the second etching, Pt is exposed. A taper angle of the convex part 50b of the Pt 50 obtained as described is  $\phi 2$  (here,  $\phi 1 < \phi 2$ ). Thus, a substantial taper mask in which a taper angle is  $\phi 1$  and including the silicon oxide 51 and the convex part 50a of the Pt 50 is obtained by the first etching and the removal of the deposition material right after the etching, as shown in FIG. 14C. A taper angle of the material to be etched can be almost perpendicular by using such a substantial taper mask.

[0063]

Note that the taper angle of the material to be etched can be much more perpendicular angle by repeating etching and the removal of the deposition material like this for a plurality of times. There is an advantage that Pt is immediately etched during over etching, when not a deposition material but Pt as a material to be etched is exposed on a side wall in a shape obtained right after etching. Pt, which is a material to be etched, is etched after a deposition film is first etched during over etching, in the case where the deposition film is exposed. Thus, there is also an advantage that the over etching time can be shortened.

[0064]

A removal method of a deposition material is described hereinafter.

[0065]

As a removal method of a deposition material, a treatment using water in the supercritical state or CO<sub>2</sub>, or a dry treatment with an appropriate gas or the like is considered in addition to the wet treatment. The dry treatment may be performed by  
5 using the same apparatus (the same reaction container) as in the etching treatment of Pt. Further, etching after a certain frequency and etching after the other frequency that is different from the former may be performed by using either the same etching apparatus (the same reaction container) or a different apparatus (a different reaction container).

[0066]

10 As a dry treatment, a plasma treatment of a sample may be performed by supplying, for example, oxygen, hydrogen, ammonia, chlorine, hydrogen chloride or alcohol to generate plasma.

[0067]

As another method for a wet treatment, for example, there is a method of  
15 exposing to carbon dioxide in the supercritical state added with ammonia, alcohol, hydrochloric acid, hydrogen peroxide solution or the like. By this method, chloride attached to a side wall can be removed.

[0068]

In addition, a rinsing or a drying process may be performed if necessary before  
20 or after a removal process of a deposition material. For example, when a wet treatment by using chemical is performed as a removal method of the deposition material, a rinsing treatment using pure water may be performed thereafter and then a drying treatment may be performed. When etching is performed as described, a point where a taper angle is (drastically) changed in the middle of a side wall of a mask or a  
25 material to be etched is generated. Alternatively, it is possible to provide a part where the taper angle is apparently different in the middle of the side wall of the mask or the material to be etched. Note that most metal chloride is water-soluble.

[0069]

Subsequently, a case in which the present invention is applied to a  
30 manufacturing apparatus of a semiconductor device is described, referring to FIGS. 15A

and 15B.

[0070]

A semiconductor manufacturing apparatus shown in FIG. 15A is a manufacturing apparatus of a semiconductor device with multi-chambers, which includes an etching treatment chamber 901, a robot 903 for wafer transport, a load lock chamber 904, an unload lock chamber 905, a loader 906 and a stocker 907. A cassette 908 is put in the stocker 907. When a wafer is treated in the treatment chamber 901, a wafer 105, which is put in the cassette 908 under a nearly atmospheric pressure condition, is transported to the load lock chamber 904 under a nearly atmospheric pressure condition by the loader 906, and then the load lock chamber is closed. After having reduced the pressure in the load lock chamber 904 to appropriate pressure, the wafer 105 is transported to the treatment chamber 901 by the robot 903 for wafer transport, and it is etched halfway. Thereafter, the wafer 105 is transported to the treatment chamber 902 for removal of a deposition material by the robot 903 for wafer transport, and a deposition material attached to a side wall is removed. Subsequently, the wafer 105 is transported to the etching treatment chamber 901' again by the robot 903 for wafer transport, and it is etched by desired amount. Then, the wafer 105 is transported to the treatment chamber 902' for removal of a deposition material, and the deposition material attached to the side wall is removed. The wafer 105 is transported to the unload lock chamber 905 by the robot 903 for wafer transport. After having raised the pressure in the unload lock chamber 905 to nearly atmospheric pressure, it is inserted into the cassette 908 by the loader 906.

[0071]

As described above, FIG. 15A shows a semiconductor manufacturing apparatus which includes a wafer transport device (903), a plurality of treatment chambers (901, 901') and a plurality of aftertreatment chambers (902, 902') connected to the wafer transport device, a plurality of lock chambers (904, 905) and an air transport device (906) adjacent to the plurality of lock chambers, wherein the air transport device can be connected to the plurality of lock chambers and to a wafer cassette (908) adjacent to the air transport device. A material to be treated is etched in any one of the plurality of

treatment chambers, and aftertreatment is performed in any one of the plurality of aftertreatment chambers. After that, it is etched in any one of the plurality of treatment chambers, and further aftertreatment is performed in any one of the plurality of aftertreatment chambers.

5 [0072]

Alternatively, a vacuum cassette may be used as shown in FIG. 15B, although an atmospheric air cassette is used in the example of FIG. 15A. Namely, FIG. 15B shows a semiconductor manufacturing apparatus which includes a wafer transport device (903), a plurality of treatment chambers (901, 901') connected to the wafer transport device, a plurality of lock chambers (904, 905) and an air transport device (906) adjacent to the lock chambers, wherein the air transport device can be connected to the plurality of lock chambers, an aftertreatment chamber (902) adjacent to the air transport device and a wafer cassette (908). A material to be treated may be etched in any one of the plurality of treatment chambers, and then aftertreatment may be performed in the aftertreatment chamber. After that, it may be etched in any one of the plurality of treatment chambers, and further aftertreatment may be performed in the aftertreatment chamber.

[0073]

In addition, although a deposition removal treatment is performed under a vacuum condition in the description, it may be performed also under an atmospheric pressure condition.

[0074]

Further, in the above example, two etching treatments are performed in different etching treatment chambers 901 and 901', but only the same treatment chamber 901 may be used for several times. When a different treatment chamber is used as an etching treatment chamber, there is an advantage that a stable etching is possible under a different condition depending on a film type in etching of a laminated film. It is also possible to perform both etching and a deposition removal treatment in the same chamber.

30 [0075]



Subsequently, an etching method of a laminated film such as Pt/PZT/Pt, which is a memory portion of a ferroelectric memory, with a mask having a substantial taper shape by using a method (c) described in FIGS. 14A to 14F, is described referring to FIGS. 16A to 16D. In this case, when Pt/PZT/Pt films 61-63 shown in FIG. 16A are processed in one etching, deposition of a deposition material proceeds inevitably in a side wall of these layers 61-63, and a shape described in FIG. 16D is obtained. Namely, there is a great difference between a size of a mask 64 and an obtained size of a material to be etched. This difference of the size prevents miniaturization.

[0076]

Thus, etching is stopped to remove a deposition material right before a conductive (for example, Pt) film 61, which is located under an insulating film (PZT) 62, is etched (FIG. 16B). Then, a taper angle of PZT/Pt films 62-63 becomes  $\phi_3$ . Thereafter, when etching is performed again, a shape as shown in FIG. 16C is obtained. A taper angle of the Pt film 61 is  $\phi_4$  in this case (here,  $\phi_3 < \phi_4$ ). What is characteristic here is that conductors formed of the same material (for example, Pt films 61,63) are formed above and below the insulating film (PZT) 62, however, the taper angles  $\phi_3$  and  $\phi_4$  are different from each other. A taper angle  $\phi_4$  can be set larger than the taper angle  $\phi_5$  shown in FIG. 16 as a matter of course.

[0077]

A substantial taper mask having a taper angle of  $\phi_3$  formed of the insulating film (PZT) 62 and a conductive (for example, Pt) film 63 can be obtained by the first etching and a removal of a deposition material right after the etching as shown in FIG. 16C. A taper angle of the material to be etched can be nearly perpendicular angle in a laminated film by using such a substantial taper mask.

[0078]

In addition, an etching method of a laminated film of an MRAM (magnetic random access memory) which is expected as a memory device for the following generation, with a substantial taper shaped mask by using the method (c) shown in FIGS 14A to 14F or the method shown in FIGS 16A to 16C, is described referring to FIGS. 17A to 17D.

[0079]

An MRAM includes a laminated film as shown in FIG. 17A. Namely, from above, a ferromagnetic material (for example, Co) 76, an insulating film (for example, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 75, a ferromagnetic material (for example, Co) 74, an antiferromagnetic material (for example, FeMn) 73 and base materials (for example, Co and Si) 72, 71. Note that 70 is a silicon oxide film 70, for example. In MRAM, it is expected to etch these films 71 to 76 by using one mask.

[0080]

In this case, for example, when attachment of a reaction product to the FeMn film 73 is remarkable compared with that of other materials, etching is stopped to remove a deposition material right before etching of the FeMn film 73 is started (FIG. 17B). Then, a taper angle of the films 74-76 becomes  $\phi_6$ . If etching is started again, the FeMn film 73 can be also etched to an almost perpendicular shape (FIG. 17C). At this time, a taper angle of the FeMn film 73 is  $\phi_7$ , and  $\phi_6 < \phi_7$ . As described, a substantial taper mask formed of the films 73 - 76 wherein a taper angle is changed in the middle as shown in FIG. 17C, can be obtained by the first etching and the removal of a deposition material right after the etching and by the second etching and the removal of a deposition material right after the etching. By using the substantial taper mask 73 - 77 like this, a taper angle  $\phi_8$  of materials to be etched 71 and 72 can be almost perpendicular angle in a laminated film such as MRAM (here,  $\phi_6 < \phi_7 < \phi_8$ ).

[0081]

Mainly Fe, Co, Ni, Mn or a compound thereof is considered as a ferromagnetic material and they are known as a hard-etched material. Note that 77 is a mask in a diagram.

25 [0082]

In the above mentioned example, a method for devising a mask shape or a substantial taper mask shape is described in order to form a side wall of a material to be etched into an almost perpendicular shape. The present invention, which will be described below, however, is a method for forming a side wall of a material to be etched into a perpendicular shape by changing an etching condition.

[0083]

As described above, a taper angle in etching is determined by  $r_d/r_e$ , which is a ratio of a depo-rate  $r_d$  to a side wall of a mask or a material to be etched and an etching rate  $r_e$  of a bottom surface. As  $r_d/r_e$  is smaller, the taper angle of the side wall of the material to be etched can be closer to perpendicular.

[0084]

So far, etching is performed under a condition in which a deposition material is unlikely to be attached to a wall of a vacuum container (104 in FIG. 3), but it is effective to lower the concentration of a reaction product in the vacuum container in order to reduce attachment of a deposition material. To reduce the concentration of the reaction product in gas phase under a condition in which no deposition material is attached to the wall of the vacuum container, there are only two ways whether the reaction product in gas phase is evacuated outside the vacuum container or it is made attach to a side wall of a mask or a material to be etched. Thus, practically, the concentration of the reaction product in gas phase is maintained high under a condition in which no deposition material is attached to the wall of the vacuum container.

[0085]

However, impedance of a load 115 is lowered in FIG. 3 and current flowing to an electrostatic coupling antenna 118 is made small so that a reaction product is easily attached to a wall of the vacuum container 104. The concentration of the reaction product is lowered because the reaction product in gas phase is attached to the wall of the vacuum container at this time, thus the amount of the reaction product, which is incident from gas phase to a wafer, is reduced. Accordingly, deposition of a deposition material on a side wall of a mask or a material to be etched is reduced, and thus an almost perpendicular shape of the side wall of the material to be etched can be obtained, even if a mask with a side wall of almost 90 degrees is used.

[0086]

However, when the deposition material is attached to the wall of the vacuum container, a condition of plasma is changed or particles can be generated, thus it is necessary to remove the deposition material regularly. Therefore, for example, a

removal treatment of the deposition material (namely, a treatment to increase the current flowing to the electrostatic coupling antenna 118 or the like) is performed every time after a treatment of one or a plurality of wafers is finished.

[0087]

5           Here, a temperature of the wafer holder (sample holder) 109 may be made higher than in etching not to attach a deposition material to the wafer holder 109 so that the deposition material is immediately evacuated outside the vacuum container 104. On the contrary, the temperature of the wafer holder 109 may be lowered to attach the deposition material actively to the holder or the wafer on the holder so that the  
10       deposition material is not reflected from the holder or the wafer on the holder, and thus the deposition material is prevented from attaching to the wall of the vacuum container again, which promotes evacuation of the deposition material.

[0088]

[Effect of the Invention]

15           According to the present invention, in etching of a material in which a process shape with a perpendicular side wall is not easily obtained, an etching shape with a nearly perpendicular side wall can be obtained by using a taper shaped mask or the like, and thus a highly functional semiconductor device or a highly integrated semiconductor device can be manufactured.

20       [Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1] A cross-sectional view to describe an etching treatment by using a mask with a perpendicular side wall.

[FIG. 2] A cross-sectional view to describe an etching treatment by using a mask with a perpendicular side wall.

25       [FIG. 3] A diagram showing a whole structure example of a plasma etching apparatus to which the present invention is applied.

[FIG. 4] A cross-sectional view to describe an etching treatment when a taper angle  $\theta$  of a mask is supposed to be less than 90 degrees.

30       [FIG. 5] A cross-sectional view to describe an deposition condition of a deposition material to a mask side wall and a relationship with a taper angle  $\phi$  of a material to be

etched, when a taper angle  $\theta$  of a mask is gradually reduced from 90 degrees.

[FIG. 6] A diagram showing a relationship between a taper angle of a mask and a taper angle of a material to be etched.

[FIG. 7] A diagram showing a relationship between a taper angle of a mask and a taper  
5 angle of a material to be etched in a region where the taper angle of the mask is less than a limited value and in a region where it is equal to or more than the limited value.

[FIG. 8] A diagram to describe a method of controlling a taper angle of a mask by a component of an etching gas or by etching pressure.

[FIG. 9] A diagram to describe a method of controlling a taper angle of a mask by wet  
10 etching.

[FIG. 10] A diagram to describe a method of controlling a taper angle of a mask by wet etching.

[FIG. 11] A diagram to describe another method of controlling a taper angle of a mask by wet etching.

[FIG. 12] A diagram to describe a method of controlling a taper angle of a mask by dry  
15 etching and wet etching.

[FIG. 13] A diagram to describe another method of controlling a taper angle of a mask by dry etching and wet etching.

[FIG. 14] A diagram to describe a method to substantially obtain effect of a taper  
20 shaped mask by using a mask in which a taper angle is nearly 90 degrees.

[FIG. 15] FIG. 15A is a block diagram showing a structure example of a manufacturing apparatus for a semiconductor device to which the present invention is applied. FIG. 15B is a block diagram showing another structure example of a manufacturing apparatus for a semiconductor device to which the present invention is applied.

[FIG. 16] A diagram to describe a method to substantially obtain effect of a taper  
25 shaped mask in a ferroelectric memory by using a mask with a taper angle of nearly 90 degrees.

[FIG. 17] A diagram to describe a method to substantially obtain effect of a taper shaped mask in MRAM by using a mask with a taper angle of nearly 90 degrees.

[FIG. 18] A cross-sectional view to describe an etching treatment by using a mask with  
30

a perpendicular side wall.

[Explanation of Reference Numerals]

- 10 mask
  - 20 material to be etched
  - 5 21 upper surface of material to be etched
  - 25 deposition material.
  - 30 upper surface portion of deposition material.
- 

(Explanations in the Drawings)

- 10 [FIG. 3] 102: Automatic matching unit

106: Gas introduction portion

107: Evacuation

115: Load

[FIG. 4] A: Before etching

- 15 B: After etching

C: After removal of a deposition material

[FIG. 5] A: Parallel to a mask side wall

B: A deposition material is exposed

D: A mask or a base is exposed

- 20 [FIG. 6] Horizontal axis: A taper angle of a mask, Region A

Vertical axis: A taper angle of a material to be etched, Region B

[FIG. 7A] Region A

An exposed surface is a deposition material.

- 25 A deposition material is attached to a mask. An etching taper angle  $\phi$  depends on a taper angle  $\theta$  of a mask.

[FIG. 7B] Region B

An exposed surface is a base.

A deposition material is not attached to a mask. An etching taper angle  $\phi$  is constant independently of a taper angle  $\theta$  of a mask ( $\phi_m$ ).

- 30 [FIG. 8] A: Photoresist

[FIG. 10A, 10D, 10G] Polysilicon

[FIG. 17] (From above) A ferromagnetic layer, an insulating layer, a ferromagnetic layer,

an antiferromagnetic layer, base layers.

5 [FIG. 18] (From above) A mask, a PT film.

---

[Amendment of Proceedings]

[Date Submitted]

H15, February 18 (2003.2.18)

10 [Amendment 1]

[Documents Amended] Specification

[Items Amended] Scope of claims

[Method of Amendment] Modification

[Contents of Amendment]

15 [Scope of Claims]

[Claim 1]

An etching method, by which a film is etched with plasma by using the film of a hard-etched material formed on a substrate and a mask formed thereon, characterized by comprising the step of etching by using the mask with a side wall having an angle of  
20 less than 90 degrees to the substrate surface.

[Claim 2]

The etching method as described in claim 1, characterized in that the film is formed from any one of Fe, Co, Mn, Ni, Pt, Ru, RuO<sub>2</sub>, Ta, Ir, IrO<sub>2</sub>, Os, Pd, Au, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PZT, BST, SBT, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, GaAs and ITO.

25 [Claim 3]

An etching method, by which a film is etched with plasma by using the film of a hard-etched material formed on a substrate and a mask formed thereon, characterized by comprising the step of etching by using the mask with a side wall having a taper angle ( $\theta$ ) of less than 90 degrees to the substrate surface so that a taper angle ( $\phi$ ) of the  
30 film to the substrate surface after etching is made equal to or more than the taper angle

( $\theta$ ) of the mask.

[Claim 4]

An etching method, by which a film is etched with plasma by using the film of a hard-etched material formed on a substrate and a mask formed thereon, characterized  
5 by comprising:

a step of forming the mask so that a taper angle of the mask side wall to the substrate surface is made less than 90 degrees, and

a step of etching by using the mask,

[Claim 5]

10 The etching method of the hard-etched material as described in claim 4, characterized in that the step of forming the mask includes the step of etching the mask.

[Claim 6]

The etching method of the hard-etched material as described in claim 5, characterized in that the step of etching the mask includes a step of etching the mask  
15 again after cleaning is performed in the middle of the etching of the mask.

[Claim 7]

The etching method of the hard-etched material as described in claim 4, characterized in that the film is formed from any one of Fe, Co, Mn, Ni, Pt, Ru, RuO<sub>2</sub>, Ta, Ir, IrO<sub>2</sub>, Os, Pd, Au, Ti, TiO<sub>x</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, (La, Sr)CoO<sub>3</sub>, Cu(Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>, SRO: SrTiO<sub>3</sub>, BTO: BaTiO<sub>3</sub>, SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>, Pb(Zr, Ti)Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>, PbTiNbO<sub>x</sub>, SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, SrBi<sub>2</sub>(Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, BiSiO<sub>x</sub>, Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, and InTiO.

[Claim 8]

A semiconductor manufacturing method, by which a semiconductor is  
25 manufactured by using at least one layer of a hard-etched material formed on a substrate and a mask formed thereon, characterized by comprising the steps of:

etching the hard-etched material by using the mask,

cleaning in the middle of the etching and

etching the hard-etched material again by using the mask thereafter.

30 [Claim 9]



A semiconductor device manufactured by the semiconductor manufacturing method as described in claim 8, characterized by comprising:

a substrate, and

at least one layer of a hard-etched material formed on the substrate,

5       wherein a taper angle of a side wall of the hard-etched material is changed in the middle of the side wall.

[Claim 10]

An etching method, in which a reaction product is attached to a wall of an etching apparatus, characterized by comprising the step of attaching the reaction  
10 product continuously to the wall of the etching apparatus until a treatment of at least one piece of wafer is finished so that an angle of a side wall of the material to be etched formed on a substrate to the substrate surface is set to substantially 90 degrees.

[Claim 11]

The etching method as described in claim 10 characterized by comprising  
15 further the step of removing the reaction product attached to the wall of the etching apparatus regularly.

[Claim 12]

An etching method, in which a semiconductor manufacturing apparatus is used; which is provided with a wafer transport device, a plurality of treatment chambers and a  
20 plurality of aftertreatment chambers connected to the wafer transport device, a plurality of lock chambers and an air transport device adjacent to the lock chambers, and in which the air transport device can be connected to the plurality of lock chambers and a wafer cassette adjacent to the air transport device; the method characterized by comprising the steps of:

25       performing aftertreatment in any one of the plurality of aftertreatment chambers after etching is performed on a material to be treated in any one of the plurality of treatment chambers, and

performing further aftertreatment in any one of the plurality of aftertreatment chambers after etching is performed in any one of the plurality of treatment chambers.

30 [Claim 13]

An etching method, in which a semiconductor manufacturing apparatus is used; which is provided with a wafer transport device, a plurality of treatment chambers connected to the wafer transport device, a plurality of lock chambers and an air transport device adjacent to the lock chambers, and in which the air transport device can be connected to the plurality of lock chambers, an aftertreatment chamber adjacent to the air transport device and a wafer cassette; the method characterized by comprising the steps of

performing aftertreatment in the aftertreatment chamber after etching is performed on a material to be treated in any one of the plurality of treatment chambers,  
and

performing further aftertreatment in the aftertreatment chamber after etching is performed in any one of the plurality of treatment chambers.

[Claim 14]

An etching method, in which a film is etched with plasma by using the film formed from any one of Pt, Ru, Ir, PZT, SBT, Co, Mn and Fe on a substrate and a mask formed thereon, characterized by comprising the step of etching by using a hard mask with a side wall having an angle of less than 80 degrees to the substrate surface.

Continuation of the front page

(72) Inventor: Ryoji Nishio

c/o Hitachi High-Technologies Corporation Design and Manufacturing Business Group, Kasado division.

794, Higashi-Toyoi, Kudamatsu-shi, Yamaguchi

(72) Inventor: Takehito Usui

c/o Hitachi Ltd. Mechanical Engineering Research Laboratory

502, Kandatsu-machi, Tsuchiura-shi, Ibaraki

F term (reference) 4M104 BB04 BB06 BB07 BB09 BB14

BB17 BB36 DD64 DD65 DD71

5F004 AA04 BA04 BB18 DB08 EA40

EB02

5F033 HH07 HH11 HH13 HH18 HH21

HH35 HH38 QQ12 QQ19 QQ28

QQ34

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-257950

(P 2 0 0 3 - 2 5 7 9 5 0 A)

(43) 公開日 平成15年9月12日 (2003.9.12)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
H01L 21/3065		H01L 21/28	E 4M104
21/28		21/302	104 C 5F004
21/3213		21/88	D 5F033

審査請求 有 請求項の数14 O L (全16頁)

(21) 出願番号 特願2002-61328 (P 2002-61328)

(22) 出願日 平成14年3月7日 (2002.3.7)

(71) 出願人 501387839

株式会社日立ハイテクノロジーズ  
東京都港区西新橋一丁目24番14号

(72) 発明者 三瀬 信行

茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

(72) 発明者 吉岡 健

山口県下松市東豊井794番地 株式会社日立ハイテクノロジーズ設計・製造統括本部笠戸事業所内

(74) 代理人 110000062

特許業務法人第一国際特許事務所

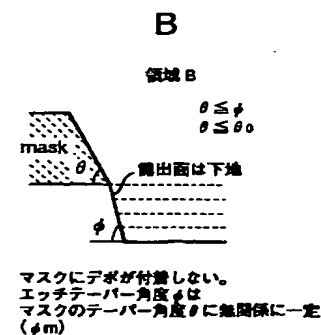
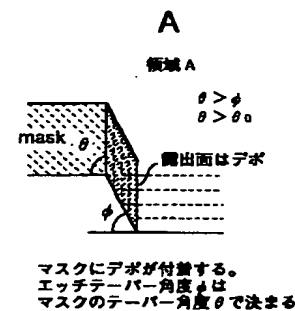
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難エッチ材のエッチング方法及びそれを用いた半導体製造方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 エッチング材のエッチング時に発生するデポ物がマスクに付着するのを防止して、エッチング形状の改良を図る。

【解決手段】 基板上に形成された難エッチング材の膜とその上に形成したマスクを用いて、前記膜をプラズマを用いてエッチングする際に、前記マスクの側壁が前記基板の表面に対する角度が90度未満のマスクを用いてエッチングし、それによりエッチング後の上記膜の前記基板の表面に対するテーパ角度を上記マスクのテーパ角度以上とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に形成された難エッチング材の膜とその上に形成したマスクを用いて、前記膜をプラズマを用いてエッチング方法において、前記マスクの側壁が前記基板の表面に対する角度が 90 度未満のマスクを用いてエッチングするステップを備えることを特徴とするエッチング方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載のエッチング方法において、

前記膜は Fe、Co、Mn、Ni、Pt、Ru、RuO<sub>2</sub>、Ta、Ir、IrO<sub>2</sub>、Os、Pd、Au、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、PZT、BST、SBT、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、GaAs、ITO のいずれかであることを特徴とするエッチング方法。

【請求項 3】 基板上に形成された難エッチング材の膜とその上に形成したマスクを用いて、前記膜をプラズマを用いてエッチング方法において、前記マスクの側壁の前記基板の表面に対するテーパー角度 ( $\theta$ ) が 90 度未満のマスクを用いてエッチングし、それによりエッチング後の上記膜の前記基板の表面に対するテーパー角度 ( $\phi$ ) を上記マスクのテーパー角度 ( $\theta$ ) 以上とするステップを備えることを特徴とするエッチング方法。

【請求項 4】 基板上に形成された難エッチング材の膜とその上に形成したマスクを用いて、前記膜をプラズマを用いてエッチング方法において、前記マスクの側壁が前記基板の表面に対してなすテーパー角度を 90 度未満になるよう該マスクを成形するステップと、該マスクを用いてエッチングするステップとを備えることを特徴とするエッチング方法。

【請求項 5】 請求項 4 記載の難エッチング材のエッチング方法において、上記マスクを成形するステップは、上記マスクをエッチングするステップを有することを特徴とするエッチング方法。

【請求項 6】 請求項 5 記載の難エッチング材のエッチング方法において、

上記マスクをエッチングするステップは、該マスクのエッチング条件を調整することで上記マスクのテーパー角度を調整するステップを有することを特徴とするエッチング方法。

【請求項 7】 請求項 6 記載の難エッチング材のエッチング方法において、上記エッチング条件は、エッチングチャンパーに導入するガスの組成、エッチング圧力の少なくとも一方であることを特徴とするエッチング方法。

【請求項 8】 請求項 5 記載の難エッチング材のエッチング方法において、

上記マスクをエッチングするステップは、上記膜の厚さと上記マスクのエッチング時間の少なくとも一方を調整することで上記マスクのテーパー角度を調整するステッ

プを有することを特徴とするエッチング方法。

【請求項 9】 請求項 5 記載の難エッチング材のエッチング方法において、

上記マスクをエッチングするステップは、上記マスクの上に形成したフォトリソ膜のサイズと上記マスクのエッチング時間の少なくとも一方を調整することで上記マスクのテーパー角度を調整するステップを有することを特徴とするエッチング方法。

【請求項 10】 請求項 5 記載の難エッチング材のエッチング方法において、

上記マスクをエッチングするステップは、上記マスクのエッチングの途中で洗浄を行ない、その後、再び上記マスクのエッチングを行なうステップを有することを特徴とするエッチング方法。

【請求項 11】 請求項 10 記載の難エッチング材のエッチング方法において、

上記マスクをエッチングするステップは、上記マスクの上に形成したフォトリソ膜のサイズと上記洗浄前の上記マスクのエッチングの時間の少なくとも一方を調整することで上記マスクのテーパー角度を調整するステップを有することを特徴とするエッチング方法。

【請求項 12】 請求項 4 記載のエッチング方法において、

前記膜は Fe、Co、Mn、Ni、

Pt、Ru、RuO<sub>2</sub>、Ta、Ir、IrO<sub>2</sub>、Os、Pd、Au、Ti、TiO<sub>x</sub>、SrRuO<sub>3</sub>、(La、Sr)CoO<sub>3</sub>、

Cu(Ba、Sr)TiO<sub>3</sub>、SRO : SrTiO<sub>3</sub>、BTO : BaTiO<sub>3</sub>、SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、

ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Pb(Zr、Ti)O<sub>3</sub>、Pb(Zr、Ti)Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、(Pb、La)(Zr、Ti)O<sub>3</sub>、

PbTiNbO<sub>x</sub>、SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、SrBi<sub>2</sub>(Ta、Nb)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、

Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、BiSiO<sub>4</sub>、Bi<sub>2</sub>LaTi<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、

InTiO

のいずれかであることを特徴とするエッチング方法。

【請求項 13】 基板上に形成された少なくとも 1 層の難エッチング材とその上に形成したマスクを用いて、半

導体を製造する方法において、

上記マスクを用いて上記難エッチング材のエッチングを行ない、該エッチングの途中で洗浄を行ない、その後、上記マスクを用いて再び上記難エッチング材のエッチングを行なうステップを有することを特徴とする半導体製造方法。

【請求項 14】 請求項 13 記載の半導体製造方法により製造された半導体装置は、

基板と、該基板の上に形成された少なくとも 1 層の難エッチング材とを備え、該難エッチング材の側壁のテーパー角度は該側壁の途中で変化していることを特徴とする半導体装置。

【請求項 15】 請求項 13 記載の半導体製造方法によ

り製造された半導体装置は、  
基板と、該基板の上に形成された少なくとも2層の難エッチング材とを備え、該難エッチング材のある層の側壁のテーパ角度は該難エッチング材の別の層の側壁のテーパ角度と異なることを特徴とする半導体装置。

【請求項16】 エッチング装置の壁へ反応生成物を付着させるエッチング方法において、  
少なくとも1枚のウエハの処理が終了する迄は上記反応生成物を前記エッチング装置の壁へ付着させ続け、それにより基板の上に形成された被エッチング材の側壁が前記基板の表面に対する角度を実質的に90度とするステップを備えることを特徴とするエッチング方法。

【請求項17】 請求項16記載のエッチング方法において、  
更に、定期的に前記エッチング装置の壁に付着した上記反応生成物を除去するステップを備えることを特徴とするエッチング方法。

【請求項18】 請求項16記載のエッチング方法において、  
更に、前記マスクの側壁が前記基板の表面に対する角度が90度未満のマスクを用いてエッチングするステップを備えることを特徴とするエッチング方法。

【請求項19】 ウエハ搬送装置と、該ウエハ搬送装置に接続する複数の処理室および複数の後処理室と、複数のロックチャンバーと、該ロックチャンバーに隣接した大気搬送装置とを備え、該大気搬送装置は前記複数のロックチャンバーと該大気搬送装置に隣接したウエハカセットとに接続可能な半導体製造装置を用いて、エッチングを行なう方法において、該方法は、  
被処理材を前記複数の処理室のいずれか一つでエッチングしたのち、前記複数の後処理室のいずれか一つで後処理を行ない、その後、前記複数の処理室のいずれか一つでエッチングし、さらに前記複数の後処理室のいずれか一つで後処理を行なうステップを備えることを特徴とするエッチング方法。

【請求項20】 ウエハ搬送装置と、該ウエハ搬送装置に接続する複数の処理室と、複数のロックチャンバーと、該ロックチャンバーに隣接した大気搬送装置とを備え、該大気搬送装置は前記複数のロックチャンバーと該大気搬送装置に隣接した後処理室とウエハカセットとに接続可能な半導体製造装置を用いて、エッチングを行なう方法において、該方法は、  
被処理材を前記複数の処理室のいずれか一つでエッチングしたのち、前記後処理室で後処理を行ない、その後、前記複数の処理室のいずれか一つでエッチングし、さらに前記後処理室で後処理を行なうステップを備えることを特徴とするエッチング方法。

【請求項21】 基板上に形成されたPt、Ru、Ir、PZT、SBT、Co、Mn、Feのいずれかから形成された膜とその上に形成したマスクとを用いて、前記膜をプラズマを用

いてエッチングする方法において、  
前記マスクの側壁が前記基板の表面に対する角度が80度未満のハードマスクを用いてエッチングするステップを備えることを特徴とするエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Pt、Ru、Ir、PZT、HfO<sub>2</sub>等の難エッチ材のエッチング方法、難エッチ材を含む半導体集積回路装置およびその製造方法に関し、特に、難エッチ材の側壁を垂直に近い形状でエッチングするのに有効な技術に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来、半導体素子の表面を処理する手段として、テーパ形状や頭の丸いフォトリソストを用いてエッチングする方法が知られている。

【0003】テーパ形状のマスクを用いてエッチングする方法はUSP5818107(JP-A-10-214826)及びJP-A-10-223855に開示されている。また、丸いフォトリソストを用いてエッチングする方法はUSP6057081(JP-A-10-98162)に開示されている。

【0004】しかし、エッチングし難い材料(以下、単に難エッチ材と称す)である不揮発性材料のエッチングは、300℃以上の高温で行われ、フォトリソストが使用できない場合がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、半導体素子の微細化、動作の高速化に伴い、MOS(metal-oxide-semiconductor)トランジスタのゲート絶縁膜、ゲート電極、あるいはメモリ一部のキャパシタ、キャパシタ電極にはアルミナ、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、ルテニウム、白金、酸化タンタル、BST、SBT、PZTなどの材料を用いることが検討されている。また、磁気を利用したメモリ(MRAM;magnetic random access memory)などでは鉄、ニッケル、コバルト、マンガンあるいはその合金が用いられる。

【0006】なお、難エッチ材としては例えば、以下のものが挙げられる。

磁性体：(用途：磁気ディスク、MRAM等) Fe、Co、Mn、Ni等

貴金属など：(用途：各種電極等)

Pt、Ru、RuO<sub>2</sub>、Ta、Ir、IrO<sub>2</sub>、Os、Pd、Au、Ti、TiO<sub>x</sub>、SrRuO<sub>3</sub>、(La、Sr)CoO<sub>3</sub>、Cu等

高誘電体：(用途：DRAMのキャパシタ(電荷を蓄積)等)

BST：(Ba、Sr)TiO<sub>3</sub>、SRO：SrTiO<sub>3</sub>、BTO：BaTiO<sub>3</sub>、SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等

強誘電体：(用途：FeRAMのキャパシタ等)

PZT：Pb(Zr、Ti)O<sub>3</sub>、PZTN：Pb(Zr、Ti)Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、PLZT：(P

b, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>,

PTN: PbTiNbO<sub>x</sub>, SBT: SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, SBTN: SrBi<sub>2</sub>(Ta, N b)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>,

BT0: Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, BiSiO<sub>3</sub>, BLOT: Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 等  
化合物半導体: GaAs等

ITOその他: InTiO等

【0007】これらの難エッチ材料は、アルミ、シリコン、酸化シリコンなどに比べてエッチングしにくく、特に難エッチ材料の側壁を基板に対して垂直な形状に加工することが困難であることが問題となっている。

【0008】上記いずれの公知文献も難エッチ材料の側壁を基板に対して垂直な形状に加工する点についての示唆は無い。

【0009】次に、鉄、コバルト、マンガン、ニッケル、白金、ルテニウム、タンタル、アルミナ、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、ガリウム砒素など、化学的に安定な材料をプラズマを用いてエッチングすると、被エッチング材において垂直なエッチング形状を得にくい理由を以下に説明する。

【0010】上記の難エッチ材のようにエッチングしにくい材料においては、エッチングにより反応生成物が生成され、反応生成物は試料表面から気相に飛び出した後、被エッチング材の壁に到達するとそこに付着しやすい性質がある。そのため、被エッチング材においてエッチングが進行する位置のみに反応生成物が付着するのであれば、実質的にエッチング速度が低下するだけであるが、実際には反応生成物は被エッチング材のあらゆる位置に付着する。すなわち、被エッチング材においてエッチングがほとんど進行しない側壁にも反応生成物が付着し、その結果、エッチングが進行する底面のエッチングと、側壁のデポ物(deposition material)の堆積とが同時に進行し、被エッチング材の側壁においては基板に垂直な形状が得られなくなる。以上が難エッチ材のエッチングにおいて、被エッチング材の側壁が基板表面に対して垂直なエッチング形状が得られない原因である。

【0011】上記の被エッチング材の側壁で基板に垂直なエッチング形状が得られない理由を図面1Aから2Gを参照してより詳細に説明する。

【0012】図1A、図2Aはエッチングの初期状態であり、図中右方向の矢印はデポ物の堆積方向、下方の矢印はエッチング方向を示す。ここで、マスク10の側壁の基板上面に対する角度(テーパ角度)θは90度とする。初期状態から微小単位時間Δt経過すると、底面(プラズマにさらされる被エッチング材20の上面21)はΔeだけエッチングされ、マスク10及び被エッチング材20の側壁にはデポ物25がΔdだけ堆積する(図1B、2B)。ところで、実際にはデポ物の上面部30もエッチングされるため、該部分が基板表面に対してなす角度(テーパ角度)φは、単位時間当りのデポ物の堆積量(堆積レート)Δdと単位時間当りのエッチ

ング量(エッチングレート)Δeとで決まる。

【0013】また、マスク側壁直下の部分32においては、マスクの側壁へのデポ物25の堆積が始まった瞬間に、該マスクの側壁のデポ物の下部の底面部33(プラズマにさらされる被エッチング材20の上面21)に対するエッチングは停止する。しかし、該マスクの側壁のデポ物25の側壁下部において被エッチング材20の露出部がエッチングされて新たな被エッチング材20の側壁が露出した瞬間に、その露出面に対してデポ物が堆積する。従って、エッチングは斜め下方に進行する(図1C、2C)。

【0014】次いで、図1C、2Cの状態から更に単位時間Δt経過すると、デポ物25の側壁で更にデポ物25の堆積が進行すると共に、デポ物25の側壁下部における被エッチング材20の露出部においてもエッチングが進行する(図1D、1E、2D~2F)。こうして、順次、斜め下方にエッチングは進行し、図1F、2Gに示すエッチング形状が得られる。こうして、被エッチング材の側壁は基板表面に対してテーパ角度φ(φ<90度)を形成することとなる。

【0015】本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解消しうる難エッチ材のエッチング方法及びそれを用いた半導体製造方法及び装置を提供することである。

【0016】本発明の別の目的は、半導体素子などの微細化の要求に応えるために、複数枚のウエハに対して安定な処理、あるいは被エッチング材のテーパ角度を垂直に近い角度とし得る、試料の表面処理方法および装置を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の特徴は、基板に形成した膜をプラズマを用いてエッチングする際に、テーパ形状のマスクを用いてエッチングする試料の表面処理方法にある。

【0018】即ち、本発明の一面によれば、基板上に形成された難エッチング材の膜とその上に形成したマスクを用いて、前記膜をプラズマを用いてエッチングする方法は、前記マスクの側壁が前記基板の表面に対する角度が90度未満のマスクを用いてエッチングするステップを備える。

【0019】従って、本発明によれば、側壁が垂直な加工形状を得にくい材料のエッチングにおいて、テーパ状マスク等を用いることにより、側壁が垂直に近いエッチング形状が得られるので、高機能な半導体デバイス、あるいは集積度の高い半導体デバイスが作成できる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に、本願発明の実施例を添付図面を参照して詳細に説明する。

【0021】図3は本発明を適用したプラズマエッチング装置の全体構成例を示す図である。高周波電源101から自動整合器102(automatic matching unit)を介

して、コイル103に高周波電流を供給し、真空容器104内にプラズマ105を発生させる。真空容器104は、絶縁材料からなる放電部104aと接地された処理部104bからなる。この真空容器104には、ガス導入部106を介して塩素などのエッチングガスが導入され、該ガスは排気装置107により排気される。

【0022】試料108は試料台109の上に載置される。試料108に入射するイオンのエネルギーを大きくするために、試料台109には第二の高周波電源であるバイアス電源110がハイパスフィルター111を介して接続されている。試料台109の表面にはセラミックなどの絶縁膜112が設けられている。また、試料台109は、直流電源113がローパスフィルター114を介して接続されており、試料108を試料台109に静電気力により保持する。

【0023】さらに、試料108の温度を調整して処理を制御するために、試料台109にはヒーター115および冷媒流路116が設けられている。

【0024】本装置を用いて、鉄、コバルト、マンガン、ニッケル、白金、ルテニウム、タンタル、アルミナ、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、ガリウム砒素など、化学的に安定な材料をエッチングする場合の典型的な条件は以下の通りである。装置の圧力は0.5Pa、導入するガスは主として塩素である。試料108の温度は、対象とする被エッチング材によって異なるが、200℃以上500℃以下である。これは要求するエッチングレートあるいは、製造する半導体デバイスによって決まるが、シリコン膜、アルミニウム膜あるいは酸化シリコン膜をエッチングする場合の典型的な温度が0℃から100℃であるのに比べて試料108の温度は、高い温度に保たれる。したがって、エッチングのマスク材にフォトリソが有効に使えないことが多く、酸化シリコンや金属のハードマスクを使う場合が多い。

【0025】難エッチ材のエッチングにおける上記の課題、すなわち、被エッチング材のテーパ角度 $\phi$ を基板表面に対して垂直に近い角度とし得るエッチング処理を行なうためには、マスクの側壁に付着するデポ物の量を抑えることが重要である。

【0026】そのようにデポ物の堆積を抑圧する方法としては、反応容器内の圧力を下げること、反応容器に導入するガスの流量を上げることが考えられる。しかし、圧力やガスの流量は、望ましいエッチ特性を得るために適当な範囲に限られる場合が多く、また、圧力、流量は排気能力でその限界が決まっている。従って、圧力、流量等によりデポ物の堆積を抑圧することは困難である。

【0027】次に、テーパ角度（マスク10の側壁の基板上面に対する角度） $\theta$ を90度未満としたマスク（即ち、テーパ状のマスク）を用いることにより、被エッチング材のテーパ角度（被エッチング材の側壁の

基板表面に対する角度） $\phi$ が垂直に近い加工形状が得られる理由を、図4A～5Dを参照して説明する。なお、図5Aはマスクのテーパ角度 $\theta$ を90度とした場合で、図1A～2Gで説明したようにデポ物25がマスク10の側壁に並行に堆積する。また、図4Aはマスクのテーパ角度 $\theta$ を90度とした場合のエッチング前の状態を示す。

【0028】まず、プロセス条件が決まると、試料の底面（プラズマにさらされる被エッチング材の表面21）のエッチングレートが決まる。塩素を主なエッチングガスとしてエッチングを行なうと、試料のうちの被エッチング材の塩化物（反応生成物）が基板（資料）からエッチング装置（反応容器）内に飛び出す。エッチング装置内に飛び出した反応生成物が再び基板に入射し、基板に入射した反応生成物のうちいくらかは基板表面（マスクの側壁及び被エッチング材の側壁）にデポ物として堆積する（図4B）。多くの場合、このデポ物は等方的と近似できる。このデポ物の堆積レート（以下、単にデポレート（deposition rate）と称す）を $r_d$ とする。一方、エッチングは主としてイオンの働きによるので、エッチング対象位置でのイオンの入射方向がその位置でのエッチングレートに大きく影響する。単純にエッチレートはイオンのフラックスで決まるとした場合、イオンがほぼ垂直に入射する試料底面のエッチレートを $r_e$ とすると、イオンの入射角度が $\alpha$ のときのエッチレートは $r_e \times \sin \alpha$ である。ここで、 $r_e$ はデポ物が堆積しない場合の真のエッチレートである。

【0029】すなわち、マスクの側壁が基板表面に対して垂直な場合、デポ物のマスクの側壁へのデポレートは $r_d$ であり、試料底面21の見かけのエッチレートは $r_e - r_d$ である（図4D参照）。このとき、被エッチ材のテーパ角度 $\phi$ は

$$\tan \phi = (r_e - r_d) / r_d$$

である。

【0030】一方、図4B、5Bに示すように、マスクの側壁が基板表面に垂直な方向からわずかに傾いている（マスクのテーパ角度 $\theta$ が90度未満）場合、マスクの側壁へのデポレートは等方的であるから $r_d$ であり、マスクの側壁のエッチレートは $r_e \times \cos \theta$ である。従って、 $r_d - r_e \times \cos \theta$ がマスクのテーパ角度が $\theta$ である場合の側壁へのデポレートである。従って、被エッチ材のテーパ角度 $\phi$ は図4Dに示すように

$$\tan \phi = (r_e - r_d) / ((r_d - r_e \times \cos \theta) \times \sin \theta)$$

である。

【0031】このようにマスクの側壁にデポ物の堆積が進行する条件下では、マスクのテーパ角度 $\theta$ が小さくなるほど、エッチング後の被エッチ材のテーパ角度 $\phi$ は大きくなる。なお、図4Cは図4Bに示すようなエッチング処理後、デポ物を除去した状態を示す。



【0032】マスクのテーパ角度 $\theta$ を90度より小さくしていった場合で、テーパ角度 $\theta$ を図5Bより更に小さくしてゆくと、図5Cに示す様に、テーパ角度 $\theta$ と被エッチ材のテーパ角度 $\phi$ が一致する( $\theta = \phi$ )。この状態は、マスクにデポ物の付着が進行しない条件となる。即ち、マスクにデポ物が付着しても瞬時にデポ物はエッチング除去されるため、結果的にマスクにデポ物は付着しない。この時のマスクのテーパ角度を $\theta_0$ 、被エッチ材のテーパ角度を $\phi_m$ とすると、図5Dに示すように、これ以上マスクのテーパ角度 $\theta$ を小さく(即ち $\theta < \theta_0$ )しても、被エッチ材のテーパ角度は $\phi_m$ より大きくならない。即ち、図5Dに示すように、 $\theta < \theta_0$ とした場合には、 $\theta < \phi_m$ となってしまう、従って、マスクのテーパ角度 $\theta_0$ が被エッチ材のテーパ角度 $\phi$ を最大( $\phi_m$ )とする限界値となる。なお、図5Dの状態ではマスク又は下地(被エッチング材)が露出した状態となる。

【0033】なお、このようなマスクのテーパ角度 $\theta$ と被エッチ材のテーパ角度 $\phi$ との関係は、図6に示すようになる。ここで $r_d/r_e$ はマスク、被エッチング材の材質、エッチング条件(反応容器内の圧力、反応容器に導入するガスの流量等)により一義的に決定される。一般に、反応容器内の圧力が高くなる程 $r_d/r_e$ は小さくなり、また反応容器に導入するガスの流量が大きくなる程 $r_d/r_e$ は小さくなる。

【0034】図6に示されるように、例えば、 $r_d/r_e = 0.5$ の場合には、マスクのテーパ角度 $\theta$ を90度から減少させると、マスクのテーパ角度 $\theta$ にほぼ比例して被エッチ材のテーパ角度 $\phi$ が増加する。マスクのテーパ角度 $\theta$ を約72度まで減少させると、被エッチ材のテーパ角度 $\phi$ も約72度まで増加し( $\theta = \phi$ )、図5Cの状態になる。即ち、 $\theta = \theta_0 = \phi = \phi_m$ となる。従って、マスクのテーパ角度 $\theta$ をこれ以上減少しても( $\theta < \theta_0$ )、被エッチ材のテーパ角度は $\phi_m$ のままとなる。

【0035】従って、図6において、線Lはマスクのテーパ角度の限界値 $\theta_0$ を示すものである。従って、領域Aは $\theta > \theta_0$ の領域で、マスクにデポ物が付着し、被エッチ材のテーパ角度 $\phi$ はマスクのテーパ角度 $\theta$ で決まる。他方、領域Bは $\theta \leq \theta_0$ の領域で、マスクにデポ物が付着せず、被エッチ材のテーパ角度 $\phi$ はマスクのテーパ角度 $\theta$ に無関係に一定値 $\phi_m$ となる。従って、例えば、 $r_d/r_e = 0.4$ の場合には、被エッチ材のテーパ角度 $\phi$ を70度に設定したい場合には、マスクのテーパ角度 $\theta$ を約82度に設定すれば良い。

【0036】次ぎに、側壁のテーパ角度が90度未満のマスクの形成方法について説明する。

【0037】ここでは、一例として、Ptを酸化シリコンのハードマスクを用いてエッチングする場合について説明する。

【0038】(a) 先ず、エッチングガスの成分やエッチング圧力によりマスクとしての酸化シリコン膜の側壁のテーパ角度を制御する方法について図8A-8Eを参照して説明する。Pt50上に酸化シリコン膜あるいは金属膜などのハードマスク材51を形成し、その上にフォトレジスト52を所定のパターンにパターンニングする(図8A)。次に主としてフッロカーボン系のガスおよび酸素などの添加ガスを用いて、酸化シリコンをテーパ形状にエッチングする(図8B)。このときエッチングチャンバーに導入するガスの組成を切り替えたり、エッチング圧力を変えたりすることで、酸化シリコンをテーパ形状にエッチングすることが実現できる。

【0039】このようなテーパ形状へのエッチングは、例えば、J. Vac. Sci. Technol. A 14, 1832 (1996)に記載されている。該文献によれば、エッチングガスの成分やエッチング圧力により酸化シリコン膜のテーパ角度をコントロールする方法が記載されている。具体的には、テーパ角度が $86^\circ$ のフォトレジストを用い、CF4の流量が20 sccm、バイアスパワーが100Wというエッチング条件において、圧力を40 mTorrから300 mTorrに変化させることで、形成される酸化シリコン膜のテーパ角度が $80^\circ$ から $51^\circ$ に変化する。また、圧力が40 mTorr、CHF3とCF4の総流量が20 sccmというエッチング条件においてその成分比(CHF3 in CF4 (%))を0%から50%に変化させることで、酸化シリコン膜のテーパ角度が $66^\circ$ から $84^\circ$ になる。

【0040】このように、酸化シリコン膜の横方法のエッチング速度は圧力にはほぼ無関係なのに対し、圧力が増加するほど縦方向のエッチング速度が減少することを利用して、酸化膜のテーパ角度が制御できることがわかる。

【0041】酸化シリコン膜のテーパ角度が90度未満に形成できたら(図8B)、フォトレジスト52を除去する(図8C)。次に本基板をエッチング装置内の所定の位置に搬送し、エッチングが行なわれ(図8D)、その後、マスク51の除去が行なわれる(図8E)。

【0042】マスクのテーパ角度を90度未満に形成するための他のエッチング方法としては、U.S. Patent No. 5,856,239に示されている。

【0043】(b) 次に、ウェットエッチによりマスクとしての酸化シリコンのテーパ角度を90度未満に形成する方法を説明する。そのような方法は、例えば、Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34 (1995), pp.2132-2136に開示されている。即ち、図9Aに示すように、Pt50をエッチングする際のマスクとしての酸化シリコン膜51の上に所定のパターンのポリシリコン膜52を形成し、これを一定の条件で、HF水溶液に浸す。ポリシリコン膜52はHF水溶液でエッチングされないが、酸化シリコン膜51はHF水溶液で等方的にエッチングさ

れ、図9Bのようなテーパ形状に形成される。その後、塩素C12あるいは弗素F2や六弗化水素SF6などを用いて、ポリシリコン膜をエッチングすると、最終的に図9Cのような形状を有する酸化シリコンのマスク51が形成される。従って、このようなテーパ形状のマスクを用いてエッチングが行なわれ(図9D)、その後、マスク51の除去が行なわれる(図9E)。

【0044】図10A-13Dは、同じ幅(サイズ)でテーパ角度の異なる酸化シリコン膜のマスクを形成する幾つかの方法を示す図である。

【0045】先ず、図10A-10Iに示す方法は、マスクとしての酸化シリコン膜51の膜厚と、それに応じたウェットエッチ時間とで、同じ幅(サイズ)で異なるテーパ角度のマスクを形成するものである。例えば、図10A、10D、10Gにそれぞれ示す様に異なる厚さT1、T2、T3の酸化シリコン膜51を形成しておき、その後、HFによるウェットエッチングを酸化シリコン膜の厚さに応じた時間だけ行なうと、図10B、10E、10Hにそれぞれ示す様に異なるテーパ角度のマスクが形成できる。従って、その後、ポリシリコン膜52の除去を行うと、図10C、10F、10Iに示す様にそれぞれ同じ幅(サイズ)でテーパ角度 $\theta 1$ 、 $\theta 2$ 、 $\theta 3$ (ここで、 $\theta 1 > \theta 2 > \theta 3$ )のマスクが形成できる。即ち、マスクとしての酸化シリコン膜51の膜厚が大きいほどマスクのテーパ角度を小さく設定できる。

【0046】図11A-図11Iに示す方法は、マスクであるポリシリコン膜の幅(サイズ)と、それに応じたウェットエッチ時間とで、同じ幅(サイズ)で異なるテーパ角度のマスクを形成するものである。例えば、図11A、11D、11Gにそれぞれ示す様に異なる幅(サイズ)W1、W2、W3のフォームとレジストであるポリシリコン膜52を形成しておき、その後、HFによるウェットエッチングをポリシリコン膜の幅(サイズ)に応じた時間だけ行なうと、図11B、11E、11Hにそれぞれ示す様に異なるテーパ角度のマスクが形成できる。従って、その後、ポリシリコン膜52の除去を行うと、図11C、11F、11Iに示す様にそれぞれ同じ幅(サイズ)でテーパ角度 $\theta 4$ 、 $\theta 5$ 、 $\theta 6$ (ここで、 $\theta 4 > \theta 5 > \theta 6$ )のマスクが形成できる。即ち、ポリシリコン膜52の幅(サイズ)が小さいほどマスクのテーパ角度を小さく設定できる。

【0047】図12A-13Dはドライエッチとウェットエッチによりマスクのテーパ角度を制御する方法である。

【0048】図12A-12Cに示す方法においては、先ず、ポリシリコン膜52を所定の幅(サイズ)W4にパターンニングし(図12A)、その後、ドライエッチにより酸化シリコン膜51の一部をほぼ垂直にある厚さTh1だけ削り(図12B)、その後、ウェットエッチを

行なって酸化シリコン膜51にテーパを設けたものである(図12C)。

【0049】図13A-13Dに示す方法においては、先ず、ポリシリコン膜52を上記幅(サイズ)W4とは異なる所定の幅(サイズ)W5にパターンニングし(図13A)、その後、ドライエッチにより酸化シリコン膜51の一部をほぼ垂直に上記厚さTh1とは異なる厚さTh2だけ削り(図13B)、その後、ウェットエッチを行なって酸化シリコン膜51にテーパを設けたものである(図13C)。

【0050】このように、図12A、13Aで用いたポリシリコン膜52の厚さは同じThであるとする、ポリシリコン膜52の幅(サイズ)が小さいほどマスクのテーパ角度を小さく設定でき、酸化シリコン膜51の削った厚さが薄いほどマスクのテーパ角度を小さく設定できる。

【0051】上記のこれらのテーパマスク形成方法を組み合わせることでマスクのテーパ角度を制御することも可能である。

【0052】ここで具体的にSiO2のマスクを用いて厚さが0.5 $\mu$ mのPt膜を図3のエッチング装置を用いてエッチングする場合を図18を参照して説明する。

【0053】前述のように、エッチングの際に用いるガスは主として塩素であり、ウエハにバイアス電圧を印加してエッチングするが、このとき、SiO2のエッチング速度とPtのエッチング速度は同程度なので、SiO2マスクの厚さはPtの厚さと同程度以上必要で、ここでは0.5 $\mu$ mとする。

【0054】図1の装置において、プラズマが安定に維持できる条件では、rd/reはある一定値以上となり、ここではその最小値が0.4とする。このとき、図6によればSiO2マスクのテーパ角度が90°のとき、PtをエッチングすることによってPt膜のテーパ角度は57°となる。

【0055】即ち、Ptの底面の幅yは、SiO2マスクの幅より、片側x1、x2のそれぞれで約0.3 $\mu$ mだけ大きくなる。これは $x1 = x2 = 0.5 \mu m \div \tan \phi = 0.5 \mu m \div \tan 57^\circ$ から求まる。従って、マスクの全幅を0.5 $\mu$ mとすると、Pt膜を0.5 $\mu$ mだけエッチングすると、Ptの底面の幅yは $y = 0.5 \mu m + x1 + x2 = 1.1 \mu m$ になる。

【0056】ところが、前述のいずれかの方法でSiO2のマスクに80°のテーパ角度をつけておき、同じ条件でエッチングすると、エッチング後のPt膜のテーパ角度は70°で、Pt膜の底面の幅yは、マスクの幅より、片側で約0.2 $\mu$ mだけ大きくなる。従って、Pt膜の底面の全幅yは約0.9 $\mu$ m( $y = 0.5 \mu m + 0.2 \mu m + 0.2 \mu m$ )となる。

【0057】このようにマスクのテーパ角度を小さくすることで、エッチングの後のPt膜のテーパ角度が

大きくなる。言い換えれば、マスクのテーパ角度によりエッチング形状が制御できる。

【0058】さらに、マスクのテーパ角度を小さくすると（たとえば $60^\circ$ ）、エッチングのテーパ角度は大きくなるが、マスクにデポ物が付着しない条件になるので、マスクが削れることが問題になる。

【0059】したがって、テーパ角度が大きくなり、しかもマスクの底面がエッチング前の大きさを保つ条件は、マスクのテーパ角度を $\theta_0$ にすることである。

【0060】このマスクのテーパ角度 $\theta_0$ は、垂直なマスクを用いたエッチング結果から予想できる。すなわち、垂直なマスクを用いてエッチングした結果として、 $\phi$ （たとえば $60^\circ$ ）が得られたとする。このとき図6により、その条件での $rd/re$ の値（0.37）が推定できる。前述のエッチングのテーパ角度を予測する式

$$\text{【0061】 } \tan \phi = (re - rd) / ((rd - re \times \cos \theta) \times \sin \theta)$$

に、 $rd/de$ に推定した値（この場合0.37）を代入し、 $\phi = \theta$ を満たす $\theta$ （ $77^\circ$ ）を求めればよい。

【0062】（c）次に、側壁がほぼ垂直な（即ち、テーパ角度がほぼ $90^\circ$ 度の）酸化シリコンのマスクを用いるが、実質的にテーパマスクの効果が得られる方法について図14A-14Fを参照して説明する。まず、側壁がほぼ垂直な酸化シリコン51のマスクを用いて被エッチング材であるPt50の所望のエッチング量のうち所定量、例えば、半分だけエッチングする（図14B）。上記したように、この状態では酸化シリコン51のマスクの側壁にデポ物55が付着している（図14B）。次にデポ物の除去を行う（図14C）。このデポ物の除去方法としては、純水、アンモニア水、硫酸、塩酸、アルコールあるいはこの混合物などを用いたウェット処理が代表的である。デポ物55の除去後においては、被エッチング材であるPt50の凸部50aのテーパ角度は $\phi_1$ となる。デポ物の除去後に、Pt50について再び残りの量だけエッチングを行ない、上記所望の量のエッチングを行う（図14D）。このとき酸化シリコン51のマスク及びPt50の凸部50aの側壁にはデポ膜56が堆積しており、そのデポ膜は最初のデポ膜55とほぼ同じように堆積する。2回目のエッチングで削られたPt50の凸部50bの側壁はPtが露出する。こうして得られた、Pt50の凸部50bのテーパ角度は $\phi_2$ となる（ここで、 $\phi_1 < \phi_2$ ）。このように、1回目のエッチングおよびその直後のデポ物除去によって、図14Cに示すように、酸化シリコン51及びPt50の凸部50aから成る、テーパ角度が $\phi_1$ の、実質的なテーパマスクが得られる。このような実質的なテーパマスクを用いることにより被エッチング材のテーパ角度を垂直に近い角度とし得ることになる。

【0063】なお、このようなエッチングとデポ物除去とを複数回繰り返すことで、被エッチング材のテーパ角度をさらに垂直に近い角度とすることができる。エッチング直後に得られる形状で、側壁にデポではなく被エッチング材であるPtが露出していると、オーバーエッチ時にすぐにPtがエッチングされるというメリットがある。デポ膜が露出している場合には、オーバーエッチ時にまずデポ膜をエッチングしてから、被エッチング材であるPtをエッチングすることになる。したがって、オーバーエッチ時間を短くできるというメリットもある。

【0064】次にデポ物の除去方法について説明する。

【0065】デポ物の除去方法としてはウェット処理の他に、超臨界状態の水や $CO_2$ を用いた処理や、適切なガス系によるドライ処理も考えられる。このドライ処理は、Ptのエッチング処理と同一の処理装置（同一の反応容器）を用いて行ってもよい。さらに、ある回数目のエッチングと他の回数目のエッチングは同一のエッチング装置（同一の反応容器）を用いても他のエッチング装置（他の反応容器）を用いてもよい。

【0066】ドライ処理としては、例えば、酸素、水素、アンモニア、塩素、塩化水素、アルコールを導入してプラズマを発生させ、試料のプラズマ処理をするようにして良い。

【0067】ウェット処理の別の方法としては、例えば、超臨界状態の二酸化炭素にアンモニア、アルコール、塩酸、過酸化水素水などを添加したものにさらす方法があり、これにより側壁に付着した塩化物を除去できる。

【0068】また、必要に応じて、デポ物の除去工程の前あるいは後にリンス、乾燥工程を入れても良い。例えば、デポ物の除去方法として薬液を用いたウェット処理を行った場合、そのあとに純水を用いた洗浄処理を行い、その後乾燥処理を行なうようにして良い。このようにエッチングを行なうと、マスクまたは被エッチング材の側壁の途中でテーパ角度が（急激に）変化する点が存在することになる。あるいは、マスクまたは被エッチング材の側壁の途中でテーパ角度が明らかに異なる部分を設けることが可能となる。なお、ほとんどの金属の塩化物は水溶性である。

【0069】次に本願発明を半導体デバイス製造装置に適用した場合について図15A、15Bを参照して説明する。

【0070】図15Aに示す半導体製造装置は、マルチチャンバーの半導体デバイス製造装置であり、エッチング処理室901、ウエハ搬送用ロボット903、ロードロック室904、アンロードロック室905、ローダー906、ストッカー907を有する。ストッカー907にはカセット908が置かれる。ウエハを処理室901

で処理するときには、ほぼ大気圧条件にあるカセット908に入れられたウエハ105をローダー906でほぼ大気圧条件にあるロードロック室904に運び、ロードロック室を閉じる。ロードロック室904の圧力を適当な圧力に減圧したのちに、ウエハ搬送用ロボット903でウエハ105を処理室901に搬送し、途中までエッチングする。そののち、ウエハ105をウエハ搬送用ロボット903でデポ除去処理室902に搬送し、側壁についたデポを除去する。次に再び、ウエハ105をウエハ搬送用ロボット903でエッチング処理室901'に搬送し、所望の量だけエッチングする。そののち、ウエハ105をデポ除去処理室902'に搬送して、側壁についたデポを除去する。それから、ウエハ105をウエハ搬送用ロボット903でアンロードロック室905に搬送する。アンロードロック室905の圧力をほぼ大気圧まで上昇させたのち、ローダー906でカセット908に挿入する。

【0071】このように、図15Aは、ウエハ搬送装置(903)と、該ウエハ搬送装置に接続する複数の処理室(901、901')および複数の後処理室(902、902')と、複数のロックチャンバー(904、905)と、該ロックチャンバーに隣接した大気搬送装置(906)とを備え、該大気搬送装置は前記複数のロックチャンバーと該大気搬送装置に隣接したウエハカセット(908)とに接続可能な半導体製造装置であり、被処理材を前記複数の処理室のいずれか一つでエッチングしたのち、前記複数の後処理室のいずれか一つで後処理を行ない、その後、前記複数の処理室のいずれか一つでエッチングし、さらに前記複数の後処理室のいずれか一つで後処理行なうようにしたものである。

【0072】また、図15Aの例では大気カセットを用いたが、図15Bのように真空カセットを用いてもよい。即ち、図15Bは、ウエハ搬送装置(903)と、該ウエハ搬送装置に接続する複数の処理室(901、901')と、複数のロックチャンバー(904、905)と、該ロックチャンバーに隣接した大気搬送装置(906)とを備え、該大気搬送装置は前記複数のロックチャンバーと該大気搬送装置に隣接した後処理室(902)とウエハカセット(908)とに接続可能な半導体製造装置であり、被処理材を前記複数の処理室のいずれか一つでエッチングしたのち、前記後処理室で後処理を行ない、その後、前記複数の処理室のいずれか一つでエッチングし、さらに前記後処理室で後処理行なうようにして良い。

【0073】さらに、説明上、デポ除去処理は真空条件で行っているが、大気圧条件で行ってもよい。

【0074】また、上記の例では、2回のエッチング処理を別のエッチング処理室901と901'を用いて行なったが、同じ処理室901のみを複数回を用いてもよい。エッチング処理室として別な処理室を使うメリット

は、積層膜をエッチングする場合、膜種毎に異なる条件で安定にエッチングできることである。エッチングもデポ物の除去処理も同一のチャンバーで行うことも可能である。

【0075】次に、上記の図14A-14Fに示す方法(c)を用いて、強誘電体メモリのメモリー部であるPt/PZT/Ptなどの積層膜を実質的にテーパ形状のマスクを用いてエッチングする方法について図16A-16Dを参照して説明する。この場合、図16Aに示すPt/PZT/Pt膜61-63を一回のエッチングで加工すると、必然的にこれらの層61-63の側壁においてデポ物の堆積が進行し、図16Dに示す形状となる。即ち、マスク64の寸法と得られる被エッチング材の寸法との差が大きくなる。この寸法差は微細化の妨げとなる。

【0076】そこで、絶縁膜(PZT)62の下に位置する導体(例えばPt)膜61をエッチングする直前に、エッチングを中断してデポ除去を行う(図16B)。すると、PZT/Pt膜62-63のテーパ角度は $\phi_3$ となる。その後、再びエッチングを行なうと、図16Cに示すような形状が得られる。この場合の、Pt膜61のテーパ角度は $\phi_4$ となる(ここで、 $\phi_3 < \phi_4$ )。特徴的なのは、絶縁膜(PZT)62の上下には同じ材質の導体(例えばPt膜61、63)が形成されているが、それらのテーパ角度 $\phi_3$ 、 $\phi_4$ が異なることである。また、勿論、図16Dに示すテーパ角度 $\phi_5$ よりテーパ角度 $\phi_4$ は大きく設定できる。

【0077】このように、1回目のエッチングおよびその直後のデポ物除去によって、図16Cに示すように、絶縁膜(PZT)62及び導体(例えばPt)膜63から成る、テーパ角度が $\phi_3$ の、実質的なテーパマスクが得られる。このような実質的なテーパマスクを用いることにより、積層膜において、被エッチング材のテーパ角度を垂直に近い角度とし得ることになる。

【0078】また、上記の図14A-14Fに示す方法(c)、又は上記の図16A-16Cに示す方法を用いて、次世代のメモリーデバイスとして期待されるMRAM(magnetic random access memory)の積層膜を実質的にテーパ形状のマスクを用いてエッチングする方法について図17A-17Dを参照して説明する。

【0079】MRAMでは、図17Aに示すような積層膜を有する。すなわち、上から強磁性材(例えばCo)76、絶縁膜(例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)75、強磁性材(例えばCo)74、反強磁性材(例えばFeMn)73、下地材(例えばCoとSi)72、71である。なお、70は例えば酸化シリコン膜70である。MRAMでは、これらの膜71-76をひとつのマスクを用いてエッチングすることが要求されている。

【0080】この場合、たとえばFeMn膜73の反応生成物の付着が他の材料の付着に比べて激しいとき、F

e Mn 膜 73 のエッチングを開始する直前に、エッチングを中断してデポ除去を行う (図 17 B)。すると、膜 74-76 のテーパ角度は  $\phi 6$  となる。その後、再びエッチングを再開すれば、Fe Mn 膜 73 も垂直に近い形状にエッチングできる (図 17 C)。このときの Fe Mn 膜 73 のテーパ角度は  $\phi 7$  は  $\phi 6 < \phi 7$  である。このように、1 回目のエッチングおよびその直後のデポ物除去、及び 2 回目のエッチングおよびその直後のデポ物除去によって、図 17 C に示すように、膜 73-76 から成る、ト中でテーパ角度が変化した、実質的なテーパマスク 73-77 を用いることにより、MRAM 等の積層膜において、被エッチング材 71、72 のテーパ角度  $\phi 8$  を垂直に近い角度とし得ることになる (ここで、 $\phi 6 < \phi 7 < \phi 8$ )。

【0081】なお、強磁性材料として考えられるのは、主として Fe、Co、Ni、Mn あるいはその化合物であり、それらはいずれも難エッチ材として知られている。なお、図中、77 はマスクである。

【0082】以上の例は、被エッチング材の側壁をほぼ垂直形状とするために、マスク形状又は実質的なテーパマスク形状を工夫する方法を説明してきたが、以下に説明する本願発明は、エッチング条件の変更により被エッチング材の側壁を垂直形状とし得る方法である。

【0083】前述のように、マスクあるいは、被エッチング材の側壁へのデポレート  $r_d$  と底面のエッチングレート  $r_e$  との比  $r_d/r_e$  で、エッチングのテーパ角度が決まり、 $r_d/r_e$  が小さいほど被エッチング材の側壁のテーパ角度を垂直に近づけることができる。

【0084】これまでは真空容器 (図 3 の 104) の壁にデポ物が付着しにくい条件の下で、エッチングを行ってきたが、デポ物の付着を減らすには真空容器内の反応生成物の濃度を下げることが有効である。真空容器の壁にデポが付着しない条件の下では、気相中の反応生成物の濃度を減少させるには、気相中の反応生成物を真空容器外に排気させるか、マスクや被エッチング材の側壁に付着させるかしか方法がない。従って、実際には、真空容器の壁にデポが付着しない条件の下では、気相中の反応生成物の濃度は高く保たれてしまう。

【0085】しかし、図 3 において負荷 115 のインピーダンスを下げて、静電結合アンテナ 118 に流れる電流を小さくすることで、真空容器 104 の壁に反応生成物を付着し易くすることができる。このとき、気相中の反応生成物は真空容器の壁に付着することによってその濃度が減少するので、気相からウエハに入射する反応生成物の量は減少する。その結果、マスク及び被エッチング材の側壁へのデポ物の堆積が減少し、従って、側壁がほぼ 90 度のマスクを用いたとしても、被エッチング材の側壁が垂直に近い形状が得られる。

【0086】ただし、真空容器の壁にデポ物が付着する

と、プラズマの状態が変化したり、パーティクルの発生原因になったりするので、デポ物は定期的に除去する必要がある。従って、例えば、1 枚あるいは複数枚のウエハ処理が終わる毎にデポ物除去処理 (即ち、静電結合アンテナ 118 に流れる電流を大きくする等の処理) を行なうようにする。

【0087】このとき、ウエハ支持台 (試料台) 109 の温度をエッチングのときよりも高くすることで、ウエハ支持台 109 にはデポ物を付着させないようにして、デポ物をすばやく真空容器 104 の外に排気させるようにして良い。または、逆に、ウエハ支持台 109 の温度を低くして、積極的に支持台あるいは支持台の上に載せたウエハにデポ物を付着させて、デポ物が支持台あるいは支持台の上に載せたウエハから反射しないようにして、デポ物が再び真空容器の壁に付着するのを防止してデポ物の排気を促進させるようにしてもよい。

【0088】

【発明の効果】本発明によれば、側壁が垂直な加工形状を得にくい材料のエッチングにおいて、テーパ状マスク等を用いることにより、側壁が垂直に近いエッチング形状が得られるので、高機能な半導体デバイス、あるいは集積度の高い半導体デバイスが作成できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】側壁が垂直なマスクを用いたエッチング処理を説明するための断面図。

【図 2】側壁が垂直なマスクを用いたエッチング処理を説明するための断面図。

【図 3】本発明を適用したプラズマエッチング装置の全体構成例を示す図。

【図 4】マスクのテーパ角度  $\theta$  を 90 度未満とした場合のエッチング処理を説明するための断面図。

【図 5】マスクのテーパ角度  $\theta$  を 90 度から徐々に減少した場合の、マスク側壁へのデポ物の堆積状態及び被エッチング材のテーパ角度  $\phi$  との関係を説明するための断面図。

【図 6】マスクのテーパ角度と被エッチ材のテーパ角度との関係を示す図。

【図 7】マスクのテーパ角度が限界値未満の領域と限界値以上の領域での、マスクのテーパ角度と被エッチ材のテーパ角度との関係を示す図。

【図 8】エッチングガスの成分やエッチング圧力によりマスクのテーパ角度を制御する方法を説明するための図。

【図 9】ウェットエッチによりマスクのテーパ角度を制御する方法を説明するための図。

【図 10】ウェットエッチによりマスクのテーパ角度を制御する方法を説明するための図。

【図 11】ウェットエッチによりマスクのテーパ角度を制御する別の方法を説明するための図。

【図 12】ドライエッチとウェットエッチによりマスク

のテーパー角度を制御する方法を説明するための図。

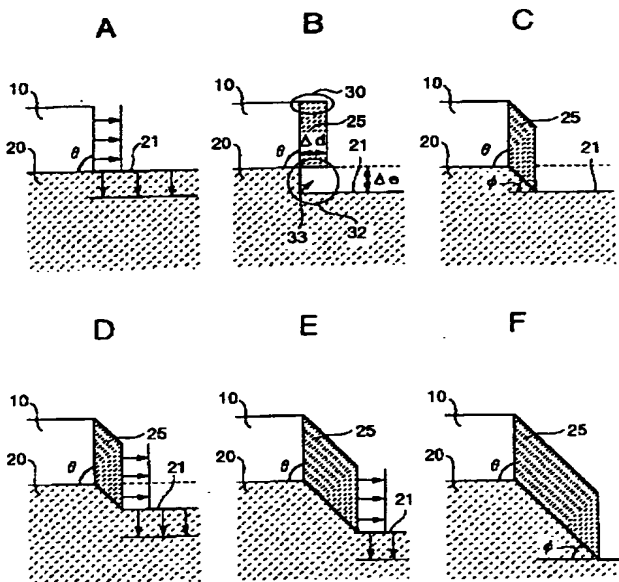
【図 13】ドライエッチとウェットエッチによりマスクのテーパー角度を制御する別の方法を説明するための図。

【図 14】テーパー角度がほぼ 90 度のマスクを用いて、実質的にテーパー状のマスクの効果が得られる方法を説明するための図。

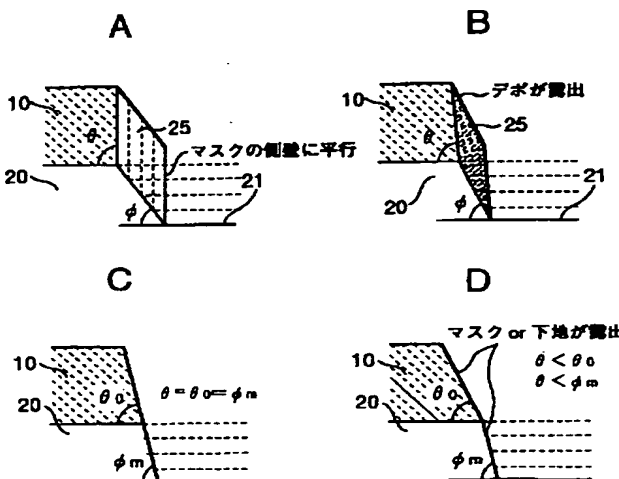
【図 15】図 15 A は本願発明を適用した半導体デバイス製造装置の構成例を示すブロック図、図 15 B は本願発明を適用した半導体デバイス製造装置の別の構成例を示すブロック図。

【図 16】強誘電体メモリにおいて、テーパー角度がほぼ 90 度のマスクを用いて、実質的にテーパー状のマス

【図 1】



【図 5】



クの効果が得られる方法を説明するための図。

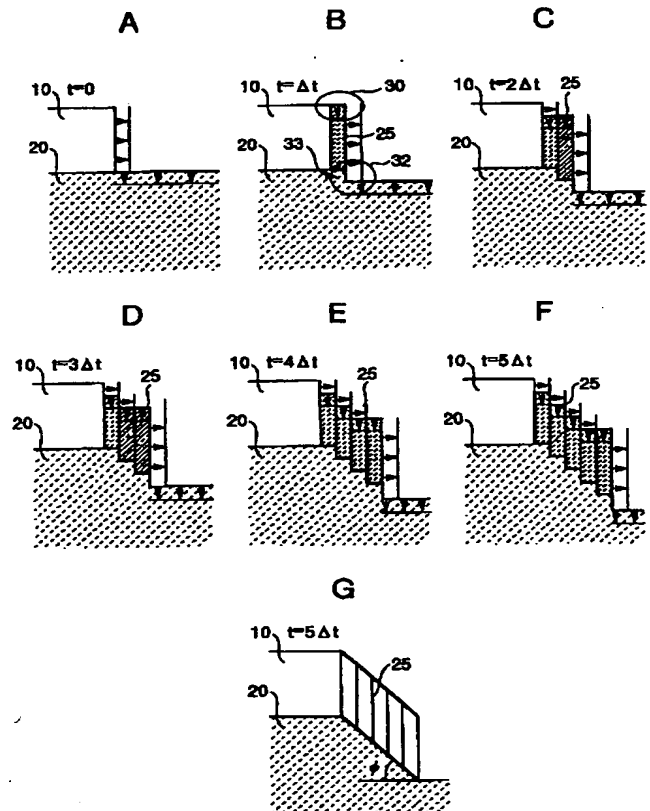
【図 17】MRAMにおいて、テーパー角度がほぼ 90 度のマスクを用いて、実質的にテーパー状のマスクの効果が得られる方法を説明するための図。

【図 18】側壁が垂直なマスクを用いたエッチング処理を説明するための断面図。

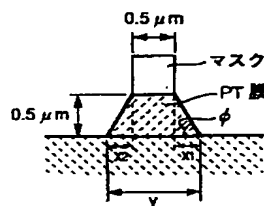
【符号の説明】

- 10 マスク
- 20 被エッチング材
- 21 被エッチング材の上面
- 25 デポ物
- 30 デポ物の上面部

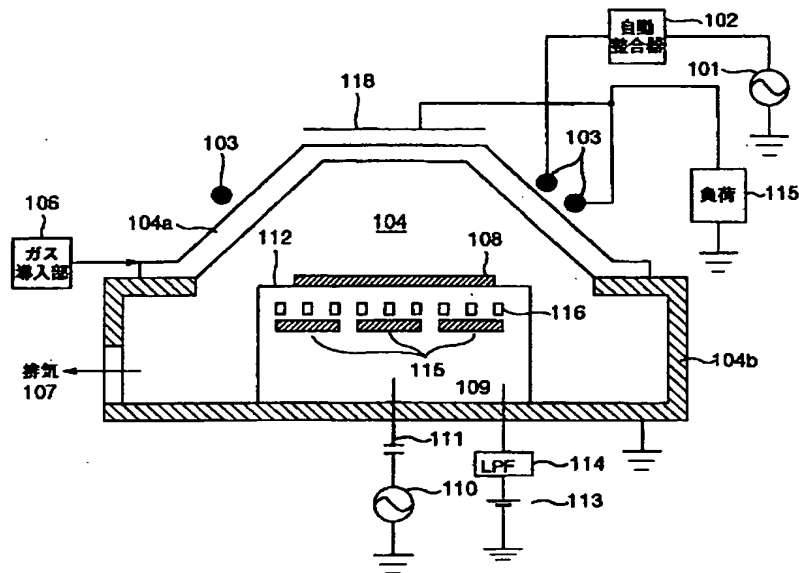
【図 2】



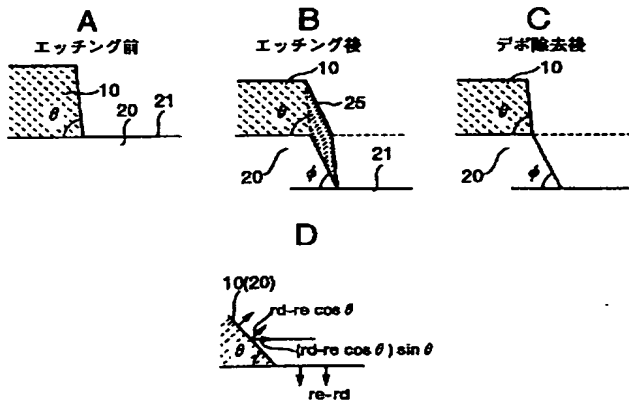
【図 18】



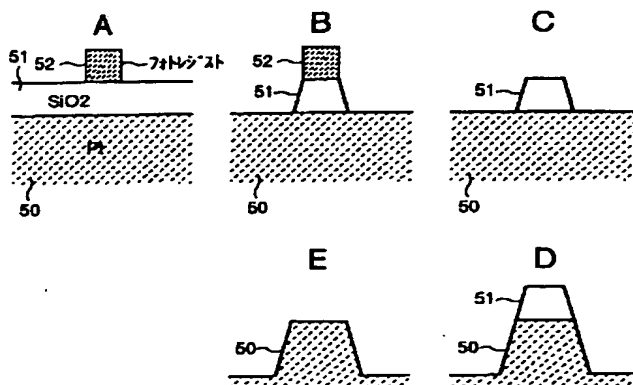
【図 3】



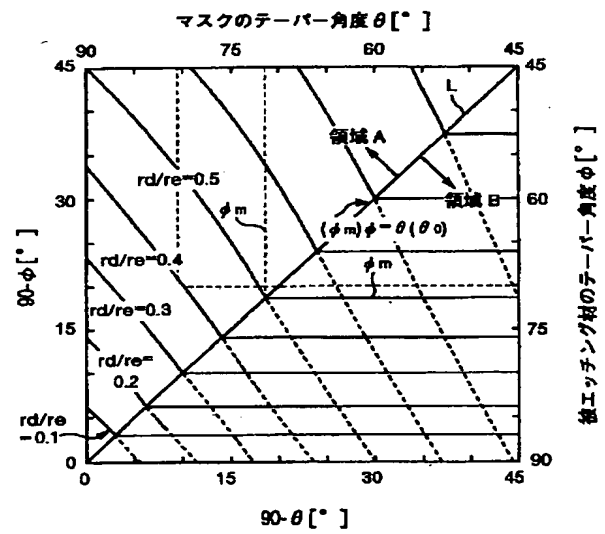
【図 4】



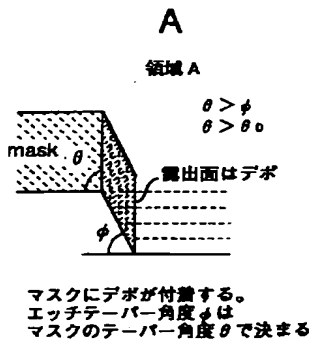
【図 8】



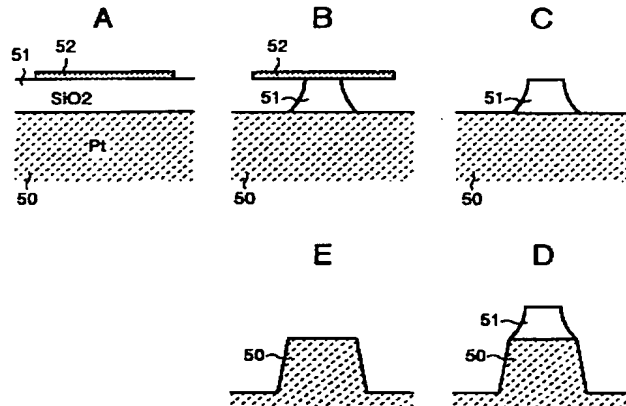
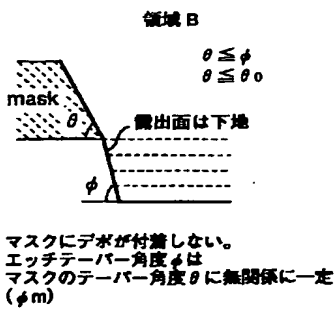
【図 6】



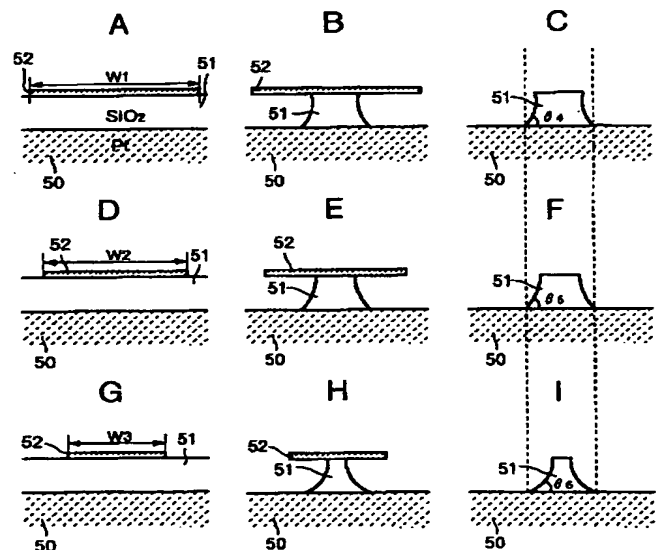
【図 7】



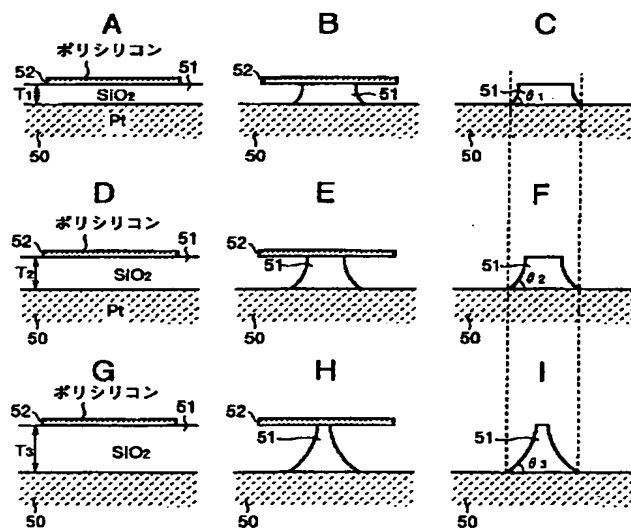
【図 9】

**B**

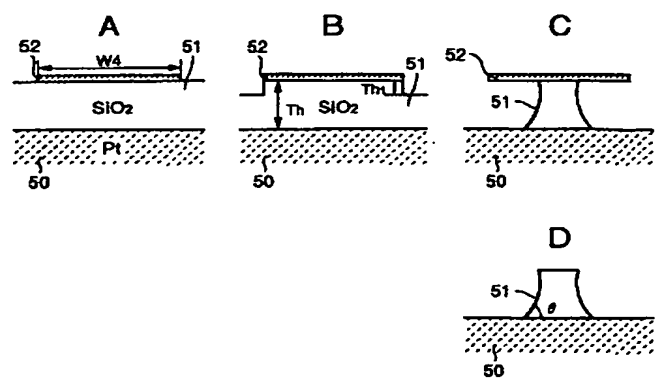
【図 11】



【図 10】

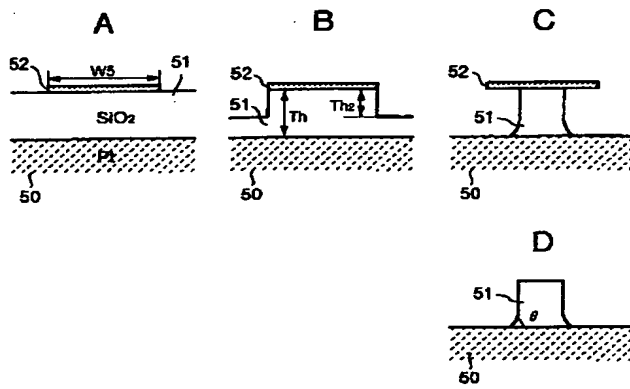


【図 12】

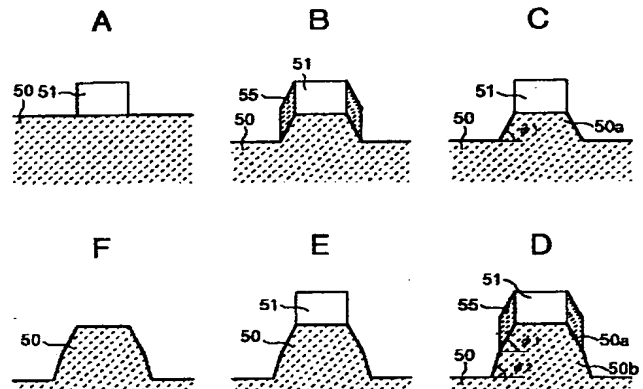




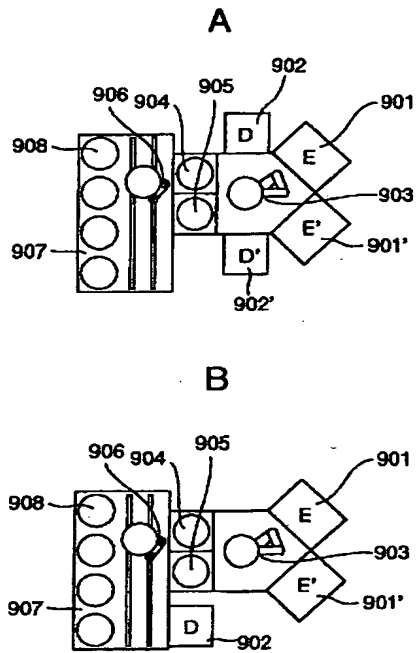
【図 13】



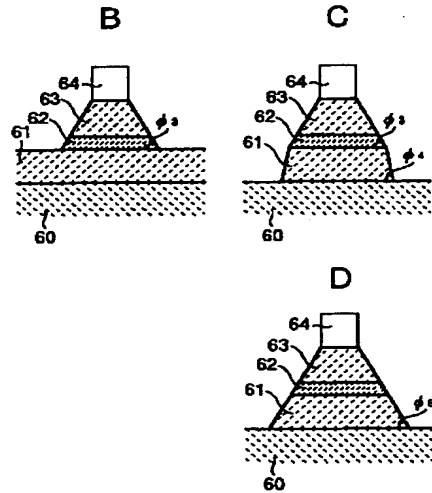
【図 14】



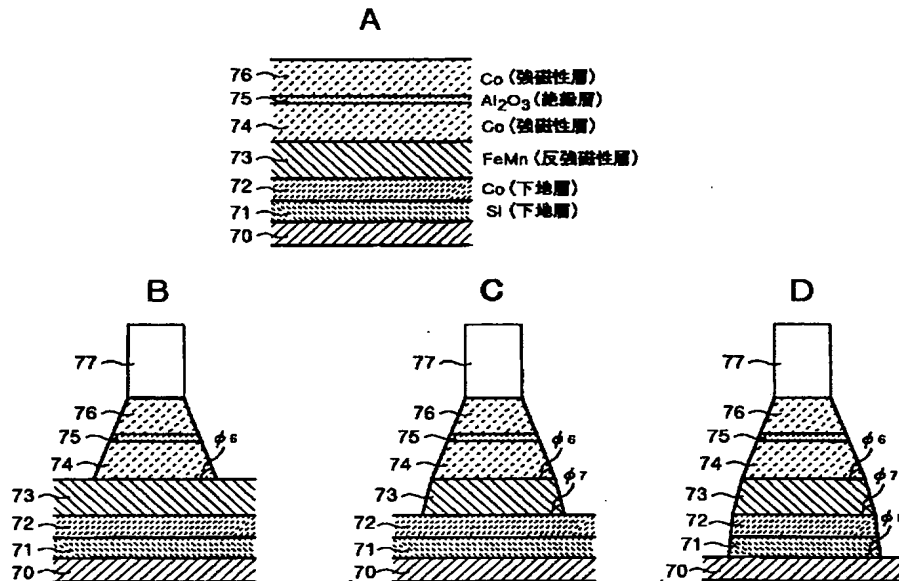
【図 15】



【図 16】



【図 17】



## 【手続補正書】

【提出日】平成15年2月18日（2003. 2. 18）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された難エッチング材の膜とその上に形成したマスクを用いて、前記膜をプラズマを用いてエッチング方法において、前記マスクの側壁が前記基板の表面に対する角度が90度未満のマスクを用いてエッチングするステップを備えることを特徴とするエッチング方法。

【請求項2】 請求項1記載のエッチング方法において、前記膜はFe、Co、Mn、Ni、Pt、Ru、RuO<sub>2</sub>、Ta、Ir、IrO<sub>2</sub>、Os、Pd、Au、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、PZT、BST、SBT、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、GaAs、ITOのいずれかであることを特徴とするエッチング方法。

【請求項3】 基板上に形成された難エッチング材の膜とその上に形成したマスクを用いて、前記膜をプラズマを用いてエッチング方法において、前記マスクの側壁の前記基板の表面に対するテーパ角度（ $\theta$ ）が90度未満のマスクを用いてエッチングし、それによりエッチング後の上記膜の前記基板の表面に対するテーパ角度（ $\phi$ ）を上記マスクのテーパ角度

（ $\theta$ ）以上とするステップを備えることを特徴とするエッチング方法。

【請求項4】 基板上に形成された難エッチング材の膜とその上に形成したマスクを用いて、前記膜をプラズマを用いてエッチング方法において、前記マスクの側壁が前記基板の表面に対してなすテーパ角度を90度未満になるよう該マスクを成形するステップと、

該マスクを用いてエッチングするステップとを備えることを特徴とするエッチング方法。

【請求項5】 請求項4記載の難エッチング材のエッチング方法において、上記マスクを成形するステップは、上記マスクをエッチングするステップを有することを特徴とするエッチング方法。

【請求項6】 請求項5記載の難エッチング材のエッチング方法において、上記マスクをエッチングするステップは、上記マスクのエッチングの途中で洗浄を行ない、その後、再び上記マスクのエッチングを行なうステップを有することを特徴とするエッチング方法。

【請求項7】 請求項4記載のエッチング方法において、

前記膜はFe、Co、Mn、Ni、Pt、Ru、RuO<sub>2</sub>、Ta、Ir、IrO<sub>2</sub>、Os、Pd、Au、Ti、TiO<sub>x</sub>、SrRuO<sub>3</sub>、(La、Sr)CoO<sub>3</sub>、Cu(Ba、Sr)TiO<sub>3</sub>、SrO：SrTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

6、Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
Pb(Zr、Ti)O<sub>3</sub>、Pb(Zr、Ti)Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、(Pb、La)(Zr、Ti)O<sub>3</sub>、  
PbTiNbO<sub>x</sub>、SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、SrBi<sub>2</sub>(Ta、Nb)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、  
Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>、BiSiO<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>12</sub>、  
InTiO<sub>3</sub>

のいずれかであることを特徴とするエッチング方法。

【請求項 8】 基板上に形成された少なくとも 1 層の難エッチング材とその上に形成したマスクを用いて、半導体を製造する方法において、  
上記マスクを用いて上記難エッチング材のエッチングを行ない、該エッチングの途中で洗浄を行ない、その後、  
上記マスクを用いて再び上記難エッチング材のエッチングを行なうステップを有することを特徴とする半導体製造方法。

【請求項 9】 請求項 8 記載の半導体製造方法により製造された半導体装置は、  
基板と、該基板の上に形成された少なくとも 1 層の難エッチング材とを備え、該難エッチング材の側壁のテーパ  
角度は該側壁の途中で変化していることを特徴とする半導体装置。

【請求項 10】 エッチング装置の壁へ反応生成物を付着させるエッチング方法において、  
少なくとも 1 枚のウエハの処理が終了する迄は上記反応生成物を前記エッチング装置の壁へ付着させ続け、それ  
により基板の上に形成された被エッチング材の側壁が前記基板の表面に対する角度を実質的に 90 度とするステップを備えることを特徴とするエッチング方法。

【請求項 11】 請求項 10 記載のエッチング方法において、  
更に、定期的に前記エッチング装置の壁に付着した上記反応生成物を除去するステップを備えることを特徴とす

るエッチング方法。

【請求項 12】 ウエハ搬送装置と、該ウエハ搬送装置に接続する複数の処理室および複数の後処理室と、複数のロックチャンバーと、該ロックチャンバーに隣接した大気搬送装置とを備え、該大気搬送装置は前記複数のロックチャンバーと該大気搬送装置に隣接したウエハカセットとに接続可能な半導体製造装置を用いて、エッチングを行なう方法において、該方法は、  
被処理材を前記複数の処理室のいずれか一つでエッチングしたのち、前記複数の後処理室のいずれか一つで後処理を行ない、その後、前記複数の処理室のいずれか一つでエッチングし、さらに前記複数の後処理室のいずれか一つで後処理を行なうステップを備えることを特徴とするエッチング方法。

【請求項 13】 ウエハ搬送装置と、該ウエハ搬送装置に接続する複数の処理室と、複数のロックチャンバーと、該ロックチャンバーに隣接した大気搬送装置とを備え、該大気搬送装置は前記複数のロックチャンバーと該大気搬送装置に隣接した後処理室とウエハカセットとに接続可能な半導体製造装置を用いて、エッチングを行なう方法において、該方法は、  
被処理材を前記複数の処理室のいずれか一つでエッチングしたのち、前記後処理室で後処理を行ない、その後、前記複数の処理室のいずれか一つでエッチングし、さらに前記後処理室で後処理を行なうステップを備えることを特徴とするエッチング方法。

【請求項 14】 基板上に形成された Pt、Ru、Ir、Pt、SBT、Co、Mn、Fe のいずれかから形成された膜とその上に形成したマスクとを用いて、前記膜をプラズマを用いてエッチングする方法において、  
前記マスクの側壁が前記基板の表面に対する角度が 80 度未満のハードマスクを用いてエッチングするステップを備えることを特徴とするエッチング方法。

フロントページの続き

(72)発明者 西尾 良司  
 山口県下松市東豊井794番地 株式会社日立ハイテクノロジーズ設計・製造統括本部 笠戸事業所内  
 (72)発明者 白井 建人  
 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研究所内

F ターム(参考) 4M104 BB04 BB06 BB07 BB09 BB14  
 BB17 BB36 DD64 DD65 DD71  
 5F004 AA04 BA04 BB18 DB08 EA40  
 EB02  
 5F033 HH07 HH11 HH13 HH18 HH21  
 HH35 HH38 QQ12 QQ19 QQ28  
 QQ34

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.